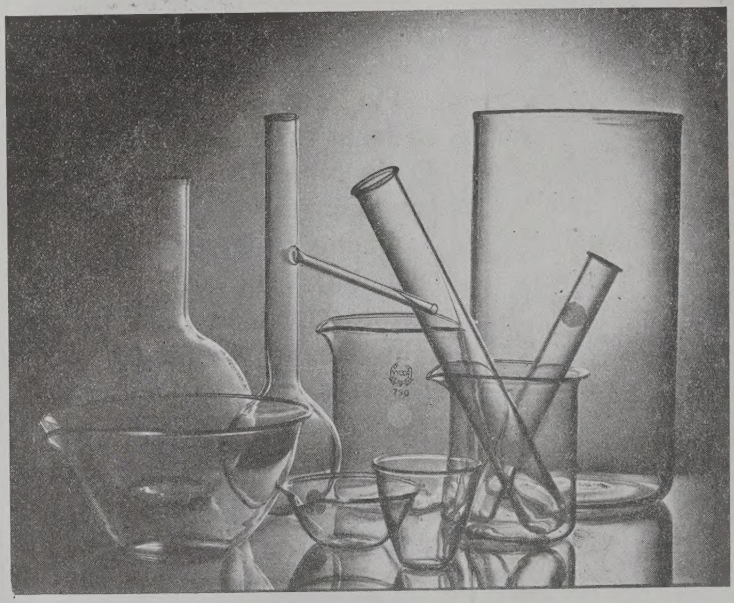
Tío Paco - el delicioso jerez argentino, hijo de cepas traídas de los mejores viñedos de Jerez de la Frontera, (España) - se ha impuesto también como el más sano, exquisito y tónico copetín.

Pida y saboree con sus amigos una copita de Tío Paco: el copetín que ilumina el espíritu y deleita el paladar.

TIO PACO

JEREZ ARGENTINO DE ESTIRPE ESPAÑOLA

Cristalerías
RIGOLLEAU S. A.



MATERIALES EN:

VIDRIOS "PYREX" CORNING

PYREX ROJO Y VYCOR

VIDRIOS PARA TELESCOPIOS

FILTROS OPTICOS

SECCION CIENTIFICA

PASEO COLON 800

T. A. 1070-1075 al 79 BUENOS AIRES

Como el barro para el hornero...

Así, tan indispensable como el barro para el hornero son los productos Esso en todas las actividades que, en una forma u otra, usan derivados de petróleo, ya se trate de las industrias, los transportes, la agricultura o el hogar.

Productos

ESSO

para todo motor

● *Nafta, Lubricantes y productos especiales Esso para la aviación.*

● *Aceite Essolube - Grasas - Lubricantes Industriales - Nafta - Fuel Oil, Gas Oil y Diesel Fuel Oil - Petróleo Tracto Esso.*

● *Aguarrás, Solventes, Asfaltos, Parafinas y otros muchos derivados del petróleo.*

STANDARD OIL COMPANY, S. A. ARGENTINA - CIA NATIVA DE PETROLEOS S. A.

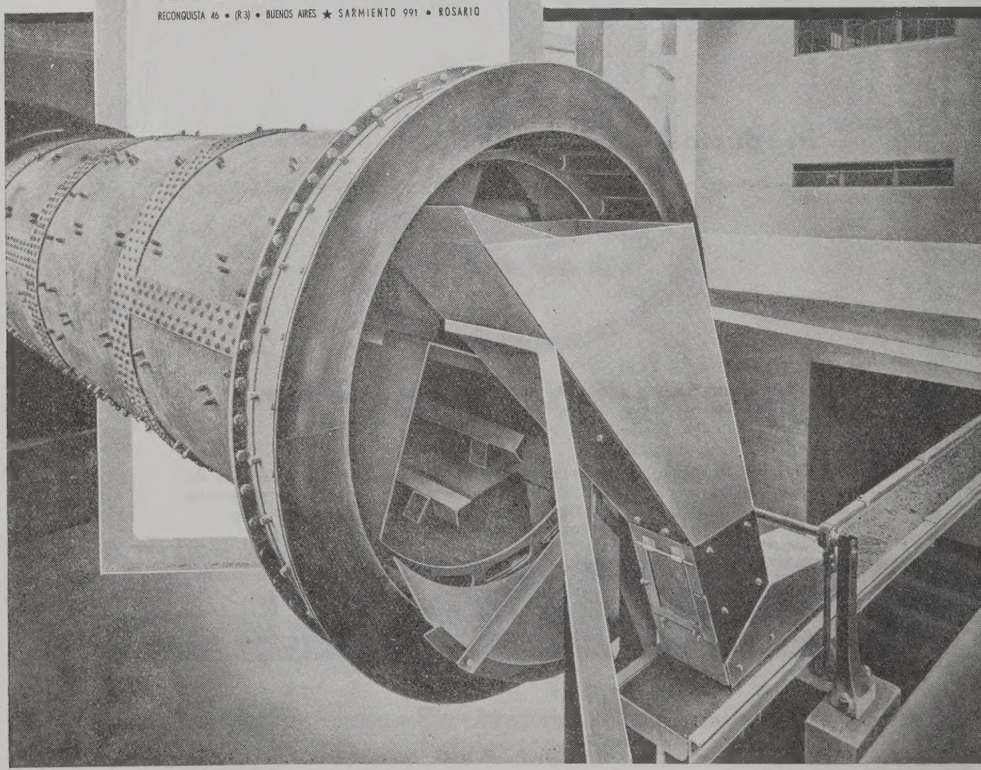
WEST INDIA OIL Co., S. A. PETROLERA ARGENTINA *Productores, elaboradores y distribuidores de los productos* ESSO

LOS ENFRIADORES DEL CLINKER

El proceso de cocción del material con que se elaboran los cementos San Martín o Incor, es uno de los aspectos más delicados de la fabricación, pues para poder mantener en su estado cristalino y en su cantidad, los constituyentes del cemento portland, es necesario que esa masa, parcialmente fundida en los hornos a 1500°c., sufra un enfriamiento gradual que asegure una correcta finalización del proceso. Esa importante misión la cumplen grandes refrigerantes longitudinales, de construcción especial, a los cuales cae, desde los hornos, el material que fué sometido a la correspondiente cocción. Los rigurosos y constantes análisis químicos, controles térmicos y exámenes cristalográficos, que se practican en este aspecto de la fabricación del cemento San Martín y del cemento Incor de endurecimiento rápido, permiten asegurar la alta calidad uniforme de estos cementos de industria argentina.

COMPANIA ARGENTINA DE CEMENTO PORTLAND

RECONQUISTA 46 • (R.3) • BUENOS AIRES ★ SARMIENTO 991 • ROSARIO



IDENTIFICACION DEL RENIO

POR

REINALDO VANOSSI

Una de las mejores reacciones para el renio (Geilmann) se funda en la aplicación del tiocianato y cloruro estañoso ([2]), por cuanto acusa alta sensibilidad y sencilla técnica; por otra parte, es también muy útil en aplicaciones cuantitativas. Su principal inconveniente está en que el molibdeno produce un color parecido, agravándose la situación por el hecho de que el renio acompaña a menudo, en ínfimas cantidades, a los minerales de molibdeno. Con todo, el problema tiene solución, de acuerdo con los antecedentes que indica la bibliografía. Otras reacciones ([10], [16], [17]) se presentan con aspectos menos convenientes, pero últimamente P. Wenger (Segundo Informe de la Comisión Internacional de Reacciones y Reactivos) ([11]) da preferencia, en su trabajo cualitativo, al estudio de las reacciones: 1) cloruro estañoso-telurato sódico ([10], [11], [12], [13], [14]); 2) cloruro estañoso-dimetilglioxima ([10], [11]); y 3) de microcristalización con clorhidrato de acridina ([11]). La primera de ellas, netamente más sensible, tiene igualmente el inconveniente de que el molibdeno interfiere.

La investigación espectrográfica presenta, según Hurd ([7], [8], [9]), sus inconvenientes, en base al hecho de la disminución de la intensidad de las líneas que produce el renio, por influencia de elementos extraños y, además, por la casi coincidencia de las líneas de otros elementos con las cuatro principales de aquél. A ese mismo autor se le deben amplias indicaciones y antecedentes respecto de la investigación del renio, incluso considerándolo dentro de la sistemática clásica, y dentro del método de Noyes y Bray ([11a]).

En el presente trabajo, se propone la separación e identificación de este elemento, en escala semimicroquímica (o micro), empleando la destilación con ácido sulfúrico, exclusivamente, o con mezcla de ácidos sulfúrico, clorhídrico y bromhídrico y, considerando también

su comportamiento en el caso de efectuar previamente una destilación de osmio, rutenio y germanio ([15]); se aplicarán, luego, procedimientos de purificación, para aislar el renio, lo cual permitirá su sencilla identificación aun en el caso de compuestos puros de molibdeno o de otros elementos que, destilando en pequeña cantidad, pueden también molestar.

El renio casi no destila con ácido clorhídrico ([8]) o nítrico, a ebullición; destila poco con ácido perclórico hirviente, pero lo hace netamente con ácido sulfúrico a ca. 300°, aunque la volatilización total no es rápida; sin embargo, puede acelerársela haciendo burbujear un gas: anhídrico carbónico ([5], [9]), ácido clorhídrico ([3]), aire ([4]). Esta aceleración puede conseguirse también, haciendo pasar una corriente de aire sobre la superficie del líquido caliente contenido en un aparato destilador sencillo, tal como el tubo empleado para la destilación de osmio, rutenio y germanio ([15], [15 a]).

Esta situación permite sistematizar la investigación del renio, con la de osmio, rutenio y germanio; y, además, con la de otros elementos, según la naturaleza de los ácidos empleados en la destilación. Ello puede concretarse, así:

A) La sustancia se ataca y destila con mezcla de ácidos clorhídrico, nítrico, perclórico y sulfúrico, hasta primeros vapores del último. En esta forma la eliminación de renio es, en general, pequeña, cualitativamente; pero en el actual estudio se considera también su identificación aquí, en presencia de rutenio (osmio y germanio, pasan al líquido clorofórmico ([15], [15 a])), debido a la posibilidad de una volatilización anormalmente alta, si en la muestra hay mucho rutenio, mercurio o selenio.

B) Se continúa la destilación con ácido sulfúrico puro, para volatilizar el renio (perrenato), junto con algo de mercurio, selenio y poco molibdeno (y otros en mínima proporción).

C) A partir de la etapa A), se destila, agregando mezcla de ácidos clorhídrico y bromhídrico concentrados, en repetidos tratamientos, llegando cada vez a desprendimiento de vapores sulfúricos. Este procedimiento sustituye a la etapa anterior B). Aquí destila, aparte del renio, todo el selenio, mercurio, arsénico, antimonio, estaño y algo de molibdeno, teluro y bismuto) y otros en menor proporción (*). La volatilización del renio es más rápida que en el

(*) Cr, Au, Mn, Tl, V, B, P. De éstos, Au y Tl se eliminan (junto con S, Te, Hg, parte de Bi) en el tratamiento con sulfito y yoduro.

caso B); sin embargo, debido a la mayor complejidad de la solución, es preferible emplear ese método B), con destilación sulfúrica, para el caso de una investigación aislada de renio (aunque el largo calentamiento en presencia de mucho fosfato, produce un ataque mayor del vidrio del destilador). Por otra parte, si se coordina la identificación del renio con la de selenio, mercurio, etc., (que sólo destilan totalmente en el ataque clorhídrico-bromhídrico), estos elementos se encontrarán (particularmente Se y Hg), fraccionados: en el primer destilado, con osmio, rutenio, germanio; en el segundo (destilación sulfúrica) y en el tercero (destilación clorhídrica-bromhídrica), donde predominan. En consecuencia, sobre la base de este supuesto, más convendrá aplicar las destilaciones A) y C), identificando el renio en ambos destilados.

El aspecto principal del problema de su identificación en un destilado, reside en la sensibilidad del molibdeno frente a los reactivos más importantes para el renio. Para resolver esta situación existen varias posibilidades: Hurd ([8]), extrae el molibdeno por el etilxantato y cloroformo; e indica, p. ej., el caso de separación de 60 γ de Re de 1000 γ de Mo; Wenger ([11]), también emplea el etilxantato de potasio, no indicando relación de concentraciones; Hoffman y Lundell ([6]), reducen con mercurio, a alta acidez clorhídrica y luego extraen el molibdeno por tiocianato-éter etílico, en condiciones estrictas de acidez, tiempo de contacto, etc.; Hiskey y Meloche ([4]), reducen con cloruro estañoso a alta acidez y extraen con acetato de butilo. Finalmente, puede agregarse que la extracción del molibdeno por el éter, en medio clorhídrico, siempre deja cantidades apreciables en el líquido acuoso.

Hurd e Hiskey ([9]), en un estudio referente a la determinación de renio en pirolusitas, proceden a una extracción de renio y molibdeno por tiocianato-cloruro estañoso y éter etílico; el extracto etéreo evaporado y oxidado con peróxido de hidrógeno, es destilado con ácido sulfúrico conc., a 270-290°C, en corriente de anhídrido carbónico, 2 horas. El destilado se trata por tiocianato y cloruro estañoso en un medio fuertemente ácido, clorhídrico-sulfúrico, lo cual les permite anular la reacción del molibdeno.

En consecuencia, puede decirse que la posibilidad de identificar 1 γ de renio, o fracción, en presencia de un exceso de molibdeno (por ejemplo, algunos cientos de veces, como puede ser el caso de la destilación de un compuesto de molibdeno) no tiene fácil solución.

El presente trabajo considerará la situación desde un punto de vista cualitativo, pero con vistas, dentro de lo posible, a una ulterior aplicación cuantitativa. Se empleará, sobre todo, un sistema de extracciones por medio de solventes, en presencia de reactivos complejante. Así, después del tratamiento con sulfito, yoduro y acetato de etilo, el cupferrón, el dietilditiocarbamato sódico o el tiocianato, han de permitir extraer por solventes orgánicos (cloroformo, éter etílico o acetato de etilo), al molibdeno, bismuto y vanadio; por otra parte, la acción del tiocianato-cloruro estañoso, en presencia de suficiente acidez clorhídrica y concentración de ion yoduro, lleva a la identificación del renio, específicamente, aun en presenica de moderadas cantidades de molibdeno. La reacción del telurato no tiene esta ventaja.

Complementariamente se estudian algunas reacciones para identificar molibdeno, en particular una nueva, fundada en la aplicación del tiocianato y yoduro, de fácil realización y buena especificidad y sensibilidad.

METODO

Utiles, drogas y reactivos. — Aparato destilador, tubos, pipetas y accesorios, como ya ha sido indicado para el caso de osmio, rutenio y germanio ([15 a]); y los ácidos concentrados ahí empleados; además:

Mezcla clorhídrica-bromhídrica: se mezcla 80 ml de solución de ácido clorhídrico (d. 1,19) y 20 ml de solución de ácido bromhídrico (d. 1,78). Se podrá emplear bromhídrico de menor concentración, pero agregando aproximadamente el mayor volumen que corresponda; en todo caso a mayor dilución puede disminuir la eficiencia de destilación, aunque hasta una concentración de bromhídrico equivalente a 15 ml por ciento del de d. 1,78 no tiene mayor influencia.

De la lista de soluciones que se indican a continuación, sólo una parte es necesaria para cada uno de los métodos individuales que se indicarán:

Soluciones de: yoduro potásico (o sódico), M.
tiocianato amónico, 3 M.
nitrito sódico, 2 a 3 M (o sólido).
sulfito sódico, 2 M (o sólido).
cloruro estañoso, 2 M; se disuelve la sal en ácido clorhídrico concentrado, a ebullición (hasta solución límpida).
cupferrón (nitrosofenilhidroxilaminato amónico), 10 %.
dietilditiocarbamato sódico, 10 %.
telurato sódico, 1 %.
hidróxido sódico, 6 M.
bromo, preparado reciente y saturado; o, mejor, bromo puro.
bromato potásico, 0.2 M (o sólido).

Solventes: éter dietílico, acetato de etilo, cloroformo.

Para la determinación de límites de perceptibilidad se emplearon soluciones de per-renato potásico (British Drug Houses): $KReO_4$, en ácido clorhídrico de concentración 0,1 M.

Destilación. — A) La sustancia a analizar se destila dentro de las cantidades (*) y en las condiciones indicadas para le caso de la separación de osmio, rutenio y germanio ([15a]). Este primer destilado (A) se somete al tratamiento correspondiente, lo que da un líquido clorofórmico con osmio y germanio, y otro ácido que contiene rutenio y la porción aquí volatilizada de selenio, mercurio y renio, incluso cantidades menores de otros (molibdeno, cromo, etc.). Este líquido ácido se divide en dos partes; en una se identificará rutenio y la otra se reserva para identificar renio.

Si la sustancia que se analiza contiene osmio y/o rutenio se confirmará su eliminación del destilador; para ello se absorbe 0,3-0,4 ml de agua en el tubo descendente (cuidando que el agua no pase a mezclarse con el residuo sulfúrico) y se investiga con tiourea. Si la reacción es positiva se repite el lavado y se redestila, previo agregado de pocas gotas de ácidos nítrico y perclórico. En todo caso, puede tolerarse la presencia de pocas γ de osmio y/o rutenio en el residuo del destilador (**).

En los casos en que se deba destruir materia orgánica, será preferible iniciar el ataque sulfo-nítrico-perclórico en un tubo Pyrex o Hyssil de 11-13 mm de diámetro interno y unos 300 ó más mm de longitud, adaptándole otro tubo de menor diámetro, de unos 80 mm, lleno de agua fría, para disminuir las pérdidas.

A continuación se destilará la mayor parte del renio según B) o C).

B) *Destilación sulfúrica.* — El líquido sulfúrico del destilador tendrá un volumen de 0,7 a 1 ml; introducir en el tubo absorbente 1,5-2 ml de agua y destilar a temperatura de ebullición o próxima, soplando intermitentemente para favorecer el paso de los vapores; calentar algo el codo de salida y la parte debajo del tapón por donde entra el aire; no calentar la parte que corresponde a la periferia del líquido que destila. La proporción de renio des-

(*) Pocos cg. o hasta mg. (en escala semimicro o micro).

(**) En el caso de buscar renio en una muestra sin osmio ni rutenio, se puede atacarla (o el producto de su disgregación) en una capsulita, con ácidos nítrico y sulfúrico, calentar hasta casi total eliminación del nítrico y trasvasar el residuo al destilador. Se puede también emplear, además, ácido clorhídrico.

tilado varía según las características de la operación, pero, en general, dentro de los 5 a 7 min., pasa más del 50 %; en todo caso, si llega a obtenerse reacción negativa en el destilado, convendrá seguir con una nueva destilación de 5 min y, también, investigarlo en la primera destilación (con el rutenio).

C) *Destilación clorhídrico-bromhídrica.* — Agregar al residuo sulfúrico (0,7-1 ml) de A), gotas de la mezcla bromhídrico-clorídrica (0,20-0,25 ml), introduciéndola, preferiblemente, con una pipeta, debajo de la superficie del sulfúrico, o sino, sacudiendo suavemente el tubo destilador para favorecer la mezcla; calentar como en B, (recibiendo los vapores en 1,5-2 ml de agua) y hasta llegar a neto desprendimiento de vapores sulfúricos (*); dejar entibiar (soplar exteriormente para acelerar) y repetir el tratamiento 2-3 veces. Al final seguir calentando 0,5 min, con desprendimiento de vapores sulfúricos. Destilará más del 90 % del renio.

Tratamiento del destilado sulfúrico B con posible inclusión del líquido ácido del destilado A). — Trasvasar el líquido del tubo absorbente, correspondiente al destilado sulfúrico, a un tubo de ensayo; lavar con 0,3-0,4 ml de agua y 0,1 ml de ácido clorhídrico conc. una vez; concentrar a 1,7-2 ml.

Para tener en cuenta el destilado A), se procede en la siguiente forma: Si existe rutenio se lo eliminará de la parte destinada para renio, a cuyo efecto se la evapora hasta poco antes de llegar a desprendimiento de vapores de ácido perclórico (0.4 - 0.6 ml) (**), se rediluye a 1.5 ml y, agregando gotas de la solución de bromato potásico (0.2 M), o cg de sal sólida (***), se hierve para volatilizar el tetraóxido de rutenio y obtener líquido incoloro o casi (****). Este se agrega al destilado sulfúrico B).

(*) Con mucho antimonio, aparecerá en el líquido del tubo absorbente, precipitado de hidrólisis, el cual se hará desaparecer con gotas de ácido clorhídrico; con mucho selenio puede aparecer precipitado rojizo que desaparece a mayor acidez. En cualquier caso, agregar sólo pocas gotas de ácido y calentar suavemente, el tubo que contiene el destilado ya trasvasado.

(**) Aun si se llegase a primeros vapores de perclórico la pérdida de renio sería despreciable: 1 γ de Re sometida a esta evaporación apenas volatilizaría 0.1 γ.

(***) El peryodato es también eficiente para eliminar rutenio, pero, aquí, tiene el inconveniente de la posible introducción de un exceso de yoduro en la solución, el cual, siendo exagerado, podría molestar algo al final.

(****) Convendrá, si el líquido no es incoloro, investigar rutenio en una parte de este líquido. Si la reacción es positiva, se repite el ataque.

Agregar a la solución total así obtenida 0,2-0,3 ml de ácido clorhídrico conc. y gotas de solución de sulfito (2 M) (o cg. de sal sólida), hervir, ca. 1 min., siempre agitando; agregar gotas (0,1 ml) de solución de yoduro (M) y si aparece color rojizo o nuevo precipitado rojo de selenio, agregar algo más de sulfito y 2 gotas de ácido clorhídrico y repetir la ebullición unos segundos para asegurar total reducción (*) y eliminación de casi todo, o todo, el anhídrido sulfuroso. Enfriar y agregar 1,5-2 ml de éter etílico (**); agitar bien y, después de decantación extraer la mayor parte del éter (con la pipeta), recibiéndolo en otro tubo (***); agregarle 1 gota de la solución de cloruro estañoso (2 M) y 1 gota de solución conc. de amoníaco: si aparece opalescencia gris oscura en el éter, antes o después del amoníaco (puede, también, dar color oscuro

---

Si se quiere, se puede evitar dividir la solución ácida del destilado A); para lo cual, después de concentrada según se indicó, se introduce en un tubo destilador, con bromato; recibiendo los vapores en agua, la que se empleará para buscar el rutenio, quedando el residuo para el renio.

(*) El selenio inicialmente precipita rojo y pasa a oscuro azulado, por ebullición. Si hay mucho, se forma un depósito pastoso casi negro, condensado. En ausencia de selenio el líquido será incoloro y límpido.

El yoduro acelera la acción reductora del sulfito. Un exceso de yoduro y de acidez llegaría a reducir el ión sulfato, produciéndose ácido sulfhídrico; y éste podría dar opalescencia de sulfuros. Operando dentro de las cantidades indicadas de reactivos esta anormalidad no se producirá; y hasta un poco de sulfhídrico no molestará. Con mucho molibdeno, el yoduro puede dar algo de color azul.

Aun con compuestos de mercurio sometidos a este análisis, lo que significa una cantidad apreciable en la solución actual, no se obtiene precipitado de yoduro (rojo), debido a la acidez y a la alta concentración de ión cloro, lo que lleva a la formación de compuestos del tipo $HgCl\,I$, que han de pasar directamente, con exceso de yoduro, al tetrayoduro, sin formación de HgI_2.

(**) El acetato de etilo producirá el mismo efecto, pero habrá una mayor pérdida de renio; con todo, ella no tiene significación en análisis cualitativo, siempre que se limiten las extracciones, y el volumen de acetato, a lo indispensable.

El éter o acetato aparecen con algo de color amarillo debido al derivado de oxonio; más intenso a mayor acidez; menos intenso si hay anhídrido sulfuroso. Los complejos yodurados de mercurio no dan color apreciable.

(***) Se evitará arrastrar el posible selenio que exista en la interfase.

Con cantidades algo elevadas de mercurio se puede observar, al evaporarse algo del éter, película roja o blanquecina-amarillenta, de mercurio-tetrayoduro o mercurio-cloroyoduro, según que se haya empleado o no suficiente exceso de yoduro. El cloruro estañoso no reduce a estos complejos sino a un pH próximo a la neutralidad.

en el precipitado de hidróxido de estaño que se ha formado inferiormente), indica mercurio (*). En este supuesto, extraer la solución acuosa original, libre del éter, que quedó sobrenadando del ensayo anterior; lavar la pipeta exteriormente y recibir el líquido en otro tubo; repetir el agregado de gotas de yoduro (M) (**) y la extracción con éter, en el cual se investigará mercurio. Al final se obtendrá una solución libre de mercurio (***) y de selenio (teluro, talio y oro, no destilan apreciablemente con el sulfúrico; en todo caso, como se verá en el destilado clorhídrico-bromhídrico, esos elementos quedarían también separados en la interfase). La solución acuosa puede obtenerse límpida después de suficiente agitación con el éter.

Calentar el líquido para eliminar el éter disuelto, permitiendo su inflamación en la boca del tubo, y enfriar. En esta solución se investigará renio, con la previa purificación, respecto del posible molibdeno presente; lo que puede conseguirse por tres métodos, de los cuales el primero ofrece mayor seguridad y sensibilidad, aunque el segundo (por el tiocianato) es algo más sencilo y de conveniencia, si no hay mucho molibdeno.

1) *Por el cupferrón.* — Agregar a la solución 0,05 ml (****) de la solución de cupferrón (10 %), agitar en presencia de 1 ml de cloroformo (*****) y extraer la mitad de este solvente (centrifugar, si

(*) En esta destilación sulfúrica no pasa, o apenas un vestigio, de bismuto; el cual también se reducirá con los reactivos mencionados, agregados al extrato etéreo.

(**) Se evitará adición exagerada, para eliminar inconvenientes en la final identificación del renio; como que con exceso de yoduro y ácidos se tendrá la reducción del ión sulfato y luego la posible formación de sulfuros de estaño, con arrastre de renio. Además, sin llegar a esta situación, el exceso de yoduro y ácido producirá, con el estaño, algo de color amarillo, no eliminado por el tiocianato (reactivos para el renio).

(***) Se puede investigar renio en presencia de mercurio, siempre que exista suficiente yoduro como para complejarlo; esto no puede establecerse en presencia de exceso de ion cloro, debido a la no aparición del precipitado de yoduro mercúrico.

(****) No exagerar el agregado de reactivo, para evitar una parcial extracción de renio. En todo caso, si aparece opalescencia permanente, que coagula después de unos segundos de agitación, se agregaría el exceso indispensable para precipitar.

(*****) El acetato de etilo disuelve más rápidamente al Mo-cupferrón; pero también disuelve una mayor proporción de renio. Con todo, no pretendiéndose

es necesario). Investigar molibdeno en esta porción y si la reacción es positiva, extraer la fase acuosa, libre del cloroformo restante, agregarle de nuevo 1-2 gotas de la solución de cupferrón y repetir la extracción con el solvente. Excepcionalmente será necesario aplicar una nueva extracción para llegar a tener en el solvente reacción negativa o poco intensa de molibdeno (*) La solución acuosa se trata por bromo, hasta oxidación del yodo proveniente del yoduro de la solución, terminando con la eliminación del exceso por ebullición. Si al enfriar aparece turbiedad (y olor a sulfhídrico), debido a exceso de iones hidrógeno, sulfato y yoduro, se deberá evaporar a fondo con ácido nítrico y al residuo rediluirlo con agua y reacidificar con clorhídrico.

La investigación de molibdeno se realiza, después de agregar al solvente extraído, 0.5 ml de agua, 1 - 2 gotas de ácido clorhídrico concentrado y bromo puro, hirviendo hasta eliminación de su exceso; si se obtiene al final residuo oscuro oleoso sobrendante, se hará una destrucción sulfúrico-nítrica, diluyendo el residuo sulfúrico (0.05-0.1 ml) con 0.5 ml de agua. En cualquier caso agregar a la solución acuosa final $^1/_3$ de su volumen de ácido clorhídrico concentrado, 1 gota de la solución de tiocianato (3 M) y 1 - 2 gotas de la de yoduro (M); calentar y observar si aparece color rojizo o naranjado, persistente por agregado de unos mg de sulfito (para eliminar algún posible rastro de ión férrico); color que algo intensifica, al enfriar. Se percibe ca. 1 γ de Mo.

También se puede investigar molibdeno tratando la solución acuosa (después de la oxidación) por solución de hidróxido sódico (6 M), hasta alcalinidad y reacidificando con las gotas indispensables de ácido sulfúrico (3 M); agregar, luego, 1 gota de la solución de dietilditiocarbamato (10 %), lo que dará, con

---

máxima sensibilidad y no exagerando en las extraccoines (cantidad de reactivo y volumen del solvente), el acetato puede aprovecharse. En este supuesto, si para la extracción previa del mercurio-yoduro, se hubiese empleado este solvente, se pasaría directamente después al agregado del cupferrón, sin previa evaporación (sólo se tendría entonces el inconveniente de un volumen algo elevado de solución y de que, debido a la solubilidad del Mo-cupferrón en el líquido saturado de acetato, no se vería la precipitación y coagulación de ese complejo, factor éste, que permite regular el agregado de reactivo).

El acetato, lo mismo que el cloroformo, disolverá los vestigios (como máximo, decenas de γ) de antimonio, estaño, bismuto, vanadio (complejados con el cupferrón) que pueden existir en el destilado.

El cloroformo adquiere, en general, color rojizo, debido a un poco de yodo resultante de una débil acción oxidante (algo mayor a mayor acidez) del cupferrón sobre el yoduro.

(*) En líquido muy ácido se produce menos eficiencia en las extracciones; por ello, si hay dificultades, se agregará al líquido gotas de amoniaco para disminuir la acidez, sin llegar a la alcalinidad.

molibdeno (ca. 1 γ), color rosáceo o rojizo; opalescencia blanca o amarillenta más o menos oscura, es reacción negativa.

La reacción del ditiol (4 *a*) igualmente puede aplicarse al líquido ligeramente ácido, lo que da color verde con una fracción de γ de Mn. El inconveniente está en que pocas γ de otras impurezas (estaño, arsénico, antimono, etc.) pueden consumir el reactivo (diluído) agregado y no permitir la formación del complejo de molibdeno.

2) *Por el tiocianato-yoduro.* — Agregar a la solución, 0.1 ml de cada una de las soluciones de tiocianato (3 M) y yoduro (M), llevar a primera ebullición y observar si en caliente, o después de enfriar (y aun después de agregar poco sulfito) aparece color rosa-rojizo o anaranjado, indicio de molibdeno (visible hasta con pocas γ, en las condiciones actuales). En ausencia de molibdeno el color es amarillo poco intenso. Mucho renio (mg) llega a dar anaranjado, más intenso a mayor acidez; sólo en este caso podrían producirse dudas respecto de la extracción del molibdeno, y ello se resuelve en dos formas: *a*) El líquido anterior, anaranjado o rojo, después de frío se extrae con 1 ml de acetato de etilo; en una parte de este acetato se investiga molibdeno, previa oxidación con bromo del residuo acuoso, por la reacción ya indicada del dietilditiocarbamato, la que permite reconocerlo aun en presencia de bastante renio (éste da color amarillento). Si la reacción es negativa, convendrá confirmar, agregando a otro poco del acetato de la extracción, unas γ de molibdeno y aplicando otra vez la indicada reacción. Si la reacción es positiva para molibdeno en el primer ensayo, se extrae la fase acuosa, libre del acetato restante, y se la somete nuevamente a una extracción con acetato, en presencia de otra gota de las soluciones de yoduro y tiocianato. En estas operaciones se pierde una parte de renio, lo que exige no exagerar en el volumen de acetato empleado cada vez; al final pueden persistir algunas decenas de γ de molibdeno, las que, con la presencia de yoduro, no afectarán en la identificación final del renio.

El líquido se hierve, finalmente, con bromo.

b) El líquido coloreado, con posible molibdeno, se trata directamente, en frío, por el cupferrón y el cloroformo (método 1); esto permite, con poca mayor complicación, eliminar el molibdeno, habiendo menor pérdida de renio.

3) *Por el dietilditiocarbamato.* — Agregar al líquido 1-2 gotas de la solución del reactivo y observar, después de unos segundos de agitación, si sólo persiste débil opalescencia (la que sucede a la fuerte opalescencia blanca que da el dietil., en solución ácida) o si se produce precipitado coagulable, rosáceo-rojizo del complejo con molibdeno. En este caso, agregar las gotas indispensables de reactivo para completar la precipitación (*); luego, agitar con cloroformo (o

(*) Además de los complejos de los otros elementos que pueden existir, como en el caso del cupferrón, precipitará el de arsénico; todos de color blanco, mientras que las cantidades sean pequeñas, como es aquí el caso. En mayores concentraciones el color varía por acción del tiempo y/o según el exceso de reactivo y el pH; además, pueden formarse complejos mixtos coloreados, a partir de complejos simples blancos o amarillos; p. ej., arsénico y bismuto, que dan rojo).

En general los complejos con dietil. pasan menos fácilmente al solvente a mayor acidez.

con acetato de etilo, aunque el complejo de renio es algo más soluble, como en el caso del complejo con cupferrón). Después de investigar molibdeno y bismuto en el extracto (y repetir la extracción, si es necesario, pero con la cantidad indispensable de reactivo), agregar, a la solución purificada, bromo, y eliminar su exceso por ebullición (*).

Este método de purificación es el menos aconsejable, debido a las mayores pérdidas por coextracción; con todo, esta causa de error es relativamente pequeña para el caso de sólo una centena de γ de molibdeno, o de los otros posibles, en conjunto.

La investigación final del renio se realiza agregando a la solución purificada, y a temperatura ambiente, las gotas de cloruro estañoso (2 M) necesarias para reducir el yodo producido al principio, y luego, una gota en exceso (**), y 0,1 ml de la solución de tiocianato (3 M). Dentro de pocos minutos, el renio producirá color amarillo (***) (naranjado o rojo para mayores cantidades), aun

(*) Si la solución, después de esta oxidación presenta opalinidad o hasta un insoluble oleoso coloreado (caso del empleo de exceso de dietil. o de la existencia de complejos), se purificará por agitación con acetato de etilo, que disuelve a esos residuos y al cloruro de yodo formado por oxidación del yoduro que existía en la solución; además, alguna opalinidad insoluble, pasa a la interfase. El acetato puede disolver también algo de renio, lo que obliga a evaporarlo en presencia de poca agua y someterlo a destrucción suave, sulfonítrica, agregando, luego, poca agua y añadiendo esta solución a la principal.

(**) En este punto la solución será incolora; en caso contrario (débil amarillo) significaría una deficiente purificación. Esta situación se ha presentado excepcionalmente en los ensayos del método y se ha encontrado, también, que ese color a veces desaparece al agregar, después, el tiocianato; o, si persiste, no pasa luego al acetato de etilo. En cualquier análisis en que no se obtenga líquido incoloro después del cloruro estañoso, se deberá aplicar la confirmación final, extrayendo el complejo de renio con acetato de etilo y continuando como se dirá más adelante.

(***) Con restos de molibdeno presentes, puede obtenerse en seguida después del agregado del tiocianato algo de color, que desaparece en pocos minutos, si la acidez y concentración de yoduro son suficientes. La confirmación que se indicará, resuelve los casos de dudas.

Sin embargo, para el caso de ínfimas coloraciones finales, a menudo puede resolverse la situación por medio de un ensayo testigo, que se realiza sometiendo un líquido, con la acidez aproximada de un destilado, al agregado de yoduro y sulfito, a ebullición; y, luego, al método de purificación empleado. Ese ensayo se repite, si es aconsejable, en una solución conteniendo aproximadamente la cantidad de molibdeno del análisis.

Respecto del ensayo testigo, su aplicación resulta también útil para ensayar los reactivos. Así, p. ej., el cupferrón semidescompuesto y, máxime, si se ha empleado en exceso, puede producir un débil amarillo final.

visible con 1 a 5 γ de elementos existentes en la sustancia analizada. En todo caso, sólo se considera el color finalmente existente a los 2-3 min; y si no hay color convendrá agregar unas gotas más de ácido clorhídrico si se teme que existe poca acidez, lo cual disminuye la sensibilidad de la reacción. La sensibilidad mejor corresponde a los casos de realizar pocas extracciones, es decir de líquido sin o con poco molibdeno (ya que los otros elementos que aquí pueden encontrarse sólo estarán en cantidades de pocas decenas de γ) y empleando el método del cupferrón; o si no, el del tiocianato-yoduro, pero con una extracción con poco volumen de acetato de etilo. El método del dietilditiocarbamato conduce en general (salvo el caso de empleo de 1-2 gotas de dietil. y una extracción con poco volumen de solvente) a la indicada peor sensibilidad (*).

En el caso de haber empleado el método de purificación por el tiocianato, para eliminar la mayor parte del molibdeno existente, es necesario confirmar la reacción de renio; en el caso del empleo del cupferrón, o dietil., solo podrá convenir si se teme un incompleto tratamiento, o impurezas en los reactivos.

Para ese ensayo, se supone que la solución tiene la acidez aproximadamente indicada, de acuerdo con el ácido sulfúrico destilado y el clorhídrico agregado al reducir con sulfito; y una cantidad de yoduro tal que con 0,06 ml, como máximo de cloruro estañoso, se obtenga la reducción del yodo elemental. Agregar, entonces, después de unos minutos de haber agregado el tiocianato, y para un volumen de solución de 1,5-2 ml, hasta 0,2 ml de ácido clorhídrico conc. y 0,12 ml de la solución de yoduro (M), esperando 1-2 min. Todo color amarillo persistente indica renio, ya que los restos de complejo de molibdeno no resistirían esa mayor acidez y concentración de yoduro. El renio, en ausencia de molibdeno, apenas sufre una disminución de sensibilidad con ese tratamiento (**).

Por otra parte un gran exceso de ácido, yoduro y iones del estaño puede conducir a color amarillo (complejos estaño-yoduro) y hasta a la precipitación de sulfuros, amarillos, u opalescencia blanca.

Los ensayos complementarios siguientes pueden tener ulterior aplicación: Agregando poco acetato de etilo a la solución final, después del tiocianato, y agitando, se puede observar en el acetato decantado (pocos mm de altura, para aumentar el grado de perceptibilidad), color amarillo inmediato, aun visible con décimas de γ renio existentes en la sustancia destilada. El color resiste si se agrega 1 gota de ácido clorhídrico conc. sobre el acetato sobre-

(*) La reacción del telurato puede aplicarse en el caso de una previa purificación por el cupferrón, para eliminar todo el molibdeno.

(**) En ensayos con pocas decenas de γ de molibdeno, con y sin fracción de γ de renio, se puede comprobar que, después del tratamiento con yoduro y suficiente acidez clorhídrica, el molibdeno puro no da color amarillo con los reactivos para renio, y en cambio, el que también contiene renio lo produce con mayor intensidad de lo que le correspondería normalmente.

nadante y se agita un poco el tubo; mientras que si es debido al estaño-yoduro desaparece para reaparecer al minuto o algo menos (*). La observación del color debe hacerse enseguida por la razón indicada; además, en cualquier caso el color aumenta paulatinamente, debido al mencionado complejo de estaño solo o superpuesto al del complejo de renio. Habiendo, aun pocas γ de molibdeno también se obtiene débil amarillo, aun en ausencia de renio.

La realización de un ensayo testigo en condiciones lo más próximas posibles en cuanto a concentraciones de los varios iones que intervienen, resultará muy conveniente.

Por último, si se obtiene color en el acetato de etilo, se puede aplicar una confirmación definitiva para renio: Agregar algo más de este solvente (0,5 - 0,7 ml), agitar y extraer el acetato decantado; evaporarlo, en presencia de 1 ml de agua y al residuo agregarle 0,2-0,3 ml de ácido clorhídrico conc., bromo y hervir para eliminar el exceso (líquido amarillo o rojo); añadir el sulfito necesario para decolorar y, luego, 1 gota de la solución de yoduro (M) y otra de la de tiocianato; calentar otro poco para observar si aparece naranjado o rojo del complejo de molibdeno. Si el color es muy intenso, la purificación previa ha sido defectuosa y, entonces, correspondería efectuar, ahora, en frío, una nueva extracción con acetato de etilo; si el color es poco notable, o no lo hay, se agrega, en frío, el cloruro estañoso: color amarillo dentro de un min., estable agregando 1-2 gotas de las soluciones de yoduro y ácido clorhídrico conc., indica renio; en el caso de restos de molibdeno, apenas se agrega el estañoso puede aparecer color ligeramente rojo, que atenúa enseguida y desaparece luego más fácilmente con el yoduro y el ácido. No se empleará acetato de etilo, salvo que esté ausente el molibdeno.

El ensayo anterior permite operar en un sistema menos complejo que el de la solución original; pero tampoco debe exagerarse en la acidez y concentración de yoduro, debido a que el acetato extrae una buena proporción del estaño de la solución primitiva, en forma de complejo con el tiocianato. Esta situación se puede evitar y, en todo caso, llegará a obtenerse un resultado decisivo confirmatorio, aunque con menor sensibilidad y alargando la operación, repitiendo la destilación de renio: el acetato de etilo que proviene de extraer los complejos de renio y otros, se evapora; el residuo se oxida con bromo a ebulli-

(*) El comportamiento del acetato de etilo puede resumirse así: con el ácido yodhídrico produce el derivado de oxonio, que da color amarillo al solvente, más intenso con el tiempo y con mayor acidez y concentración de ion sulfato. Ese color aparece, con el tiempo, poco a poco en la fase acuosa (el éter adquiere, en iguales condiciones, color más intenso que el acetato). Agregando cloruro estañoso, el color desaparece o atenúa (tanto más cuanto mayor la acidez clorhídrica; y menos a mayor concentración de iones sulfato, estaño y yoduro); probablemente, el derivado de oxonio en presencia de estañoso (y estánico), se disocia para dar complejos incoloros de estaño-cloruro; pero que, a su vez, darán los de estaño-yoduro, si la concentración de ion yodo es elevada. El ion sulfato parece que, por una parte, estabiliza el derivado original de oxonio; y, por la otra, favorece la estabilización de los complejos de estaño-yoduro.

ción (o con lo indispensable de ácido nítrico conc.) y se concentra a 0,2-0,3 ml. Este residuo se pasa a un pequeño tubo-destilador, con 0,7-1 ml de ácido sulfúrico conc. y se destila. El destilado sólo podrá contener como impureza una ínfima cantidad de molibdeno; cuya acción quedará eliminada por poco yoduro. Con esto se ha podido resolver casos dudosos derivados de alguna deficiencia en el curso de las operaciones realizadas en el sistema general ya descrito.

Tratamiento del destilado clorhídrico-bromhídrico C; con posible consideración del primer destilado A. — Reducir el destilado C, con yoduro y sulfito (*), tal como se indicó para el caso del destilado sulfúrico (B), pero sin el agregado de ácido clorhídrico.

(*) El agregado de sulfito conduce primero a la decoloración del líquido (reducción del bromo) y luego, en caliente, a la precipitación de selenio y teluro (de este último, puede destilar casi 1 mg, operando con un compuesto puro de teluro). Puede producirse localmente un precipitado blanco, que desaparece al agitar (caso de mucho antimonio, estaño, o aun de las décimas de mg de bismuto que pueden destilar); también puede producirse opalescencia oscura de mercurio, si hay mucho antimonio y mercurio (reducción de éste, debido al alto pH local), la cual a veces desaparece al agitar, si hay exceso de antimonio pentavalente en la solución; si persistiese pasaría, luego, a la interfase, al actuar el solvente orgánico. Una opalescencia oscuro-azulada puede ser debida también a las mínimas cantidades de oro capaces de destilar.

El yoduro, agregado después de un primer calentamiento con el sulfito, puede dar lugar a lo siguiente: poco color amarillo, aun localmente, debido al derivado de oxonio, con los restos de anhídrico sulfuroso aun presentes en la solución (ese color desaparece después de hervir); débil opalescencia amarilla, debida a yoduro talioso (las décimas de mg que pueden destilar de un compuesto); neto color amarillo, local, que atenúa considerablemente al agitar, en el caso de antimonio o del poco bismuto que destila en caso de operar con compuestos de este elemento (en estos dos casos, cada vez que se agrega una gota de la solución de yoduro, se nota el mismo efecto, aumentando la intensidad del amarillo en la solución total). Estos fenómenos sólo se producen, si hay exceso de mercurio, cuando se ha agregado suficiente cantidad de yoduro para complejarlo; esto no significa que convenga agregar de entrada un gran exceso de yoduro — en el caso de una situación desconocida — debido a que perjudicaría un inmoderado y posible exceso de éste, en la final identificación del renio.

Estaño, arsénico y mercurio no dan sino débil color amarillo con el yoduro. Un débil color azul será debido a molibdeno o vanadio. Teluro da opalescencia oscura.

Un exceso de yoduro, en presencia de fuerte acidez y de alta concentración de ion sulfato puede dar, después de persistente ebullición, ácido sulfhídrico y luego, una opalescencia de sulfuros, o complejos sulfuro-yoduros de arsénico, estaño, etc. En este supuesto se deberá reoxidar con bromo, diluir el líquido y repetir la reducción con sulfito. Se disminuye la probabilidad — desde ya

Para tener en cuenta la porción de renio que puede estar en el destilado A, se elimina rutenio en la porción reservada, por el método ya indicado. Pero no conviene ahora agregar esta solución al destilado C, salvo el caso de que se supiese que sólo pueden existir en éste, ínfimas porciones de estaño, antimonio, mercurio, molibdeno y bismuto. En efecto, en el destilado A sólo puede existir un poco de molibdeno, que debe ser tenido en cuenta y que, por otra parte se elimina fácilmente por el cupferrón; de modo que la investigación final de renio en esa solución es fácil y segura; en cambio, el destilado C puede acusar suma complejidad y, así, las etapas de purificaciónn que se indicarán, llevan naturalmente a alargar el proceso y a aumentar las pérdidas de aquel elemento.

Enfriar la solución ya completamente reducida, y agitarla con 1-1,5 ml de acetato de etilo (*); dejar decantar (**) y extraer la mitad (***) del acetato para ensayarlo. Agregarle igual volumen de agua y observar; agitar suavemente y observar; el antimonio produce neta opalescencia o precipitado, ya antes de la agitación;

---

remota — de que se produzca aquella precipitación, posterior a la percepción del olor a sulfhídrico, no empleando demasiado sulfito (que ya puede estar oxidado en buena proporción) ni hirviendo excesivamente después del agregado de yoduro. El yoduro favorece la reducción total (particularmente, en el caso de compuestos nitrosos presentes, se nota que a medida que se hierve aparece yodo elemental, que debe reducirse con nuevo agregado de sulfito).

(*) Aquí debe emplearse acetato, y no éter, para extraer, aparte del mercurio, a los complejos de antimonio, estaño y parte del bismuto, los cuales son menos solubles en el acetato; sin embargo la pérdida de renio no es alta, si se procede a las extracciones en presencia de yoduro (y, ulteriormente, con tiocianato) en la medida indispensable para purificar convenientemente la solución. Además resulta favorable el hecho de que la coextracción de renio, de parte de los otros complejos extraíbles, es baja y que la extracción del mismo renio comienza a ser sensible sólo cuando la mayor parte de los otros han sido ya extraídos.

(**) Aparte del color amarillo (no fuerte, si la acidez no es muy alta) del acetato,y debida al derivado de oxonio (color menos intenso, en igualdad de condiciones, a la que daría el éter); presentará color amarillo neto y hasta naranjado, con mucho antimonio; tinte rojizo si hay bismuto.

En la interfase se acumula todo o parte del selenio, teluro, oro y el yoduro talioso. Con acidez demasiado alta podría llegar a precipitar, habiendo mucho arsénico, algo de su yoduro, después de agitar con el aceteto; ese yoduro también pasaría a la interfase, así como otras posibles impurezas originalmente en suspensión en la solución.

(***) Conviene ensayar sobre la mitad de acetato, porque si se comprueba la ausencia de sustancias que deberían eliminarse, se disminuirá la pérdida de renio.

el poco bismuto que puede aquí estar presente también da algo de opalescencia; el estaño, aun en alta concentración, sólo produce poca opalescencia, y unos grumos pequeños, después de la agitación. Si hay exceso de mercurio, es posible que el yoduro agregado haya sido totalmente combinado y entonces los fenómenos anteriores no se producirán. A continuación agregar al acetato-acuoso, una gota de la solución de amonaco concentrado, mover el tubo: aumentará la precipitación, particularmente en el caso del estaño; pero puede aparecer opalescencia oscura de mercurio elemental, si en la solución existe mercurio y antimonio (III); la presencia de mercurio queda demostrada, en cualquier caso, si se agrega una gota de la solución de cloruro estañoso (2 M).

En ausencia de mercurio (o apenas visible reacción) y de opalescencia, después de agregar el agua y el amoníaco (pudiendo tolerarse débil enturbiamiento), sólo deberá considerarse la posible presencia en la solución principal de molibdeno y/o bismuto (éste no pasa con mucha eficiencia al acetato de etilo, el cual puede dar débil reacción de hidrólisis y, sin embargo, quedar en la fase acuosa suficiente bismuto como para que al identificar renio, persista, a pesar del agregado del cloruro estañoso y tiocianato, algo de color amarillo).

En consecuencia, agregar a la solución acuosa principal, con el resto de acetato de etilo, 0,05 ml de cada una de las soluciones de yoduro (M) y tiocianato (3 M) y calentar suavemente para tener la reacción ya indicada de molibdeno. Si ella es negativa se investiga bismuto (*), extrayendo el acetato de etilo sobrenadante; se lo evapora en presencia de gotas de agua, al residuo acuoso se le agregan gotas de ácido nítrico conc. y 1 gota de sulfúrico conc., procediendo a la evaporación hasta vapores del último; agregar al residuo 0,5 ml de agua, 1 gota de la solución de cloruro estañoso (2 M) y gotas de hidróxido sódico (6 M), agitando, hasta reacción alcalina: el color oscuro de bismuto es aun visible con ca. 1 γ. Si hubiese molibdeno en exceso (más de unas 50 γ), el estañoso, al llegar a alcalinidad daría color azul y hasta precipitado verdoso; en este caso, se extraerá primero la mayor parte del molibdeno con acetato de etilo y al acuoso resultante se le agre-

(*) Si la fase acuosa es completamente incolora, no habrá bismuto en cantidad tal que pueda molestar.

gará 1-2 gotas de la solución de yoduro extrayendo de nuevo con poco acetato, al cual se le aplicará la reacción para bismuto.

En presencia de bismuto y/o de molibdeno, se purificará finalmente la solución por el cupferrón; sin perjuicio que, para el caso de poco molibdeno, exclusivamente, pueda ser ya suficiente la extracción realizada con el tiocianato y acetato de etilo, en base al hecho de que poco molibdeno no afectará la investigación del renio.

Pasando a las otras posibilidades derivadas del ensayo del acetato de etilo proveniente de la primera extracción del destilado. En presencia de mercurio: extraer el líquido acuoso, libre de acetato (lavar la pipeta exteriormente), agregar una gota, o hasta 0,2 ml de solución de yoduro (2 M), según la presumible concentración de mercurio, y extraer con 1-2 ml de acetato. Mientras se agrega el yoduro se observa si, localmente, aparece color amarillo, indicio de antimonio y/o bismuto. La mitad del acetato se somete al ensayo ya descrito para la primera extracción. Una reacción neta de mercurio obligará a realizar una nueva extracción en presencia de gotas de yoduro. La producción de precipitado de hidrólisis (incluso con agregado de amoníaco), puede significar antimonio o estaño, predominantes (para el primero, es un indicio la coloración que produce el agregado de yoduro) y, entonces, si es antimonio se repite la extracción en presencia de yoduro; si es estaño, se agrega 0,1 ml de la solución de tiocianato (3 M), lo que permitirá la extracción más eficiente. El ensayo del acetato de etilo, con agua y amoníaco, indicará cuando la fase acuosa queda suficientemente purificada. En casos de concentraciones extremas de mercurio, o de antimonio o estaño, son suficientes dos extracciones en presencia de yoduro, o de éste y luego tiocianato, para tener una aceptable purificación (*); si se hiciese una tercera, se empleará menor volumen de acetato de etilo para disminuir las pérdidas de renio.

Finalmente, la solución acuosa debe someterse a los ensayos ya

(*) El inconveniente de cantidades inmoderadas de estaño, y antimonio (aun con casi 1 mg), está en que, en presencia de yoduro en exceso y, además, con alta acidez (incluído el ion sulfato), el cloruro estañoso puede no llegar a decolorar los complejos yodurados amarillos de aquellos elementos (el tiocianato no actúa) y así la persistencia final de color (generalmente poco intenso), lleva a la confusión con renio. Si se emplease acetato de etilo para la reacción final de renio, la situación sería aun peor. Con la eliminación hasta pocas centenas de γ de antimonio, se puede tolerar concentraciones mayores de yoduro y acidez, sin peligro.

expuestos para identificar molibdeno y bismuto; procediendo, luego a su separación por aplicación del cupferrón y el acetato de etilo. La solución, después de oxidar con bromo, queda lista para la identificación del renio.

El límite de perceptibilidad es de alrededor de 1 γ de renio, para destilados que exigen poca purificación por extracciones, hasta unas 6 γ, en el caso de análisis de compuestos puros de estaño, antimonio, molibdeno.

Nota: El arsénico, dentro de las concentraciones máximas que pueden presentarse en la aplicación de este método, no molesta mayormente (*): la baja acidez de la solución en que se aplica la reacción para renio, la presencia de bromuro y la temperatura, son todos factores que impiden la reducción del arsénico por el cloruro estañoso. Sólo en el caso de mucho arsénico, yoduro y ácido, simultáneamente, podría aparecer la reducción, máxime si la temperatura es superior a la del ambiente. En estos casos excepcionales la situación puede resolverse por dos medios: 1) para el caso de haber fracasado la reacción del renio; se evapora el extracto acetato de etilo (e, incluso, la mayor parte del precipitado de la interfase) con el complejo de renio, en presencia de 0,5 ml de agua; se oxida con bromo en exceso, se concentra a ca 0,2-0,3 ml y se agrega igual volumen de la mezcla clorhídrica-bromhídrica (concentrada), hirviendo y soplando para eliminar la mayor parte del arsénico. El residuo (0,2-0,3 ml) se diluye a ca 1 ml, se reoxida con un poco de bromo y se agrega, en frío, gotas de cloruro estañoso hasta líquido incoloro y, luego, el tiocianato.

2) Si conociendo la existencia de mucho arsénico se desea eliminar la mayor parte, antes de la identificación del renio; se concentra la solución (previa oxidación con bromo), tal como proviene de las etapas de purificación descriptas; terminando como en caso anterior.

CONSIDERACIONES GENERALES

Características de la reacción del tiocianato-cloruro estañoso, para renio. — Se atribuye a esta reacción de Geilmann [2] un límite de perceptibilidad de 0,25 γ de Re en 5 ml de solución acuosa, ácida. Operando con 1,5 ml de solución clorhídrica ca. 3 M, conteniendo 0,15 ml de solución de yoduro (M), 0,1 ml de solución de tiocianato (3 M) y 0,05 ml de solución de cloruro estañoso (2 M), en presencia de 0,05 γ de Re, no se obtiene color, pero agregando

(*) Altas concentraciones de arsénico disminuyen algo la sensibilidad de la reacción del molibdeno con tiocianato-yoduro; esto no significa inconveniente porque pocas γ de molibdeno que pasasen desapercibidas, serían innocuas para la reacción del renio, en presencia de yoduro.

acetato de etilo, de modo que después de agitación y decantación se produzca una capa de pocos milímetros de altura, puede observarse un débil amarillo, considerado como límite de perceptibilidad. El testigo da incoloro; pero después de 1 min. da algo de amarillo, que desaparece al agitar suavemente.

En un volumen de 0,7-0,8 ml, y con las cantidades indicadas de reactivos, el resultado es prácticamente igual, aun en presencia de un poco de ácidos sulfúrico o perclórico. Por otra parte, en ausencia de yoduro la perceptibilidad es ligeramente mejor; temperaturas de 15 a 30°C no influyen; a 60-70°C se observa menor coloración. El ion fluoruro no afecta. Si se hierve previamente la solución del perrenato, en medio ácido, con sulfito y yoduro, la sensibilidad disminuye; así, 1 γ de Re da, al final, un color equivalente a 0,8-0,9 γ de Re. Agregando el cloruro estañoso antes del tiocianato, se obtiene poca diferencia en el resultado; y como el estañoso reduce el renio a trivalente, se deberá admitir que no siempre el color es debido al oxitiocianato [1].

El agregado de los reactivos a una solución conteniendo acetato de etilo, conduce a menor sensibilidad.

La influencia de otros elementos se mencionará más adelante.

Características de la reacción del telurato-cloruro estañoso. — Para renio es más sensible que la del tiocianato-cloruro estañoso; pero es francamente afectada por exceso de ácido; conviene 1 gota de ácido (sulfúrico o clorhídrico (3 M)), en 0,6-0,8 ml; en acidez cítrica la sensibilidad también disminuye; la presencia de poco sulfito no afecta; el tiocianato disminuye la sensibilidad, debiéndose previamente oxidarlo con nítrico o bromo. En presencia de cloruro y bromuro de amonio (tal como resulta de neutralizar un líquido clorhídrico-bromhídrico) la reacción es más rápida; también (aunque menor efecto que con el amonio) si son sales sódicas.

En presencia de 4 mg de arsénico (III) a débil acidez se comporta bien, pero si la acidez es mayor, baja la sensibilidad. En presencia de yoduro y baja acidez va bien, pero si es mayor, disminuye la sensibilidad y el testigo tiende a dar reacción. Con 7-8 mg de antimonio (III), sin yoduro y a baja acidez, es algo menos sensible, a alta acidez tiende a dar reacción el testigo; con yoduro, el color amarillo de la solución disminuye la perceptibilidad y hay tendencia a que el testigo dé positivo (tanto más cuanto mayor la acidez). 10 mg de estaño (IV) en acidez moderada y en presencia de citrato amónico (pH inferior a 1), da bien.

El molibdeno, aun pocas γ (con o sin yoduro), da reacción; pero en un líquido proveniente de extracción del Mo-cupferrón, se reconoce el renio (dando el testigo negativo, dentro de 10 min.). Poco mercurio, en presencia de yoduro, no molesta.

En resumen, la reacción es utilizable, previa separación del exceso de antimonio, estaño, arsénico, etc.; tal como también lo exige la reacción del tiocianato-cloruro estañoso. Sin embargo debido a la mayor rapidez de acción de esta última; a la no influencia de poco molibdeno (en presencia de yoduro) y a la obtención de colores que permiten una idea más concreta respecto de las cantidades de renio presentes en un análisis, se le ha dado preferencia. Además, la mayor sensibilidad de la reacción del telurato en solución pura, no resulta en general efectiva en casos de sistemas complejos, a parte del mayor grado de incertidumbre que corresponde, en general, a las reacciones de inducción.

Destilación. — Introduciendo en el destilador ca. 5 mg de renio (como $KReO_4$), con una mezcla de ácidos clorhídrico, nítrico, perclórico y sulfúrico, en las cantidades y proporción aproximadas empleadas en el método general ([15], [15a]), y recibiendo los vapores en agua, se encuentran los siguientes resultados, en destilaciones sucesivas (con soplado y calentamiento del codo superior del tubo):

a) hasta aparición de los primeros vapores de perclórico: 1-3 γ de Re.
b) hasta eliminación de la mayor parte del ácido perclórico: 10-20 γ.
c) hasta eliminación de los primeros vapores de sulfúrico: 20-40 γ.

Continuando con la destilación, pasa el renio paulatinamente y, después de 7 min., en el residuo persiste 15 a 30 % del renio originalmente empleado. Se comprobó que el agua sola es un aceptable absorbente de los vapores, desde el punto de vista cualitativo, y dentro de los límites de perceptibilidad con que se opera en este método.

Los datos anteriores indican que sobre la base de proporciones destiladas, no habrá pérdida de renio que gravite en la apreciación final, cuando se evapora la solución ácida hasta neta eliminación del ácido perclórico y aun hasta comienzo de eliminación del sulfúrico, como es el caso de la primera destilación. Esto se confirma, para mínimas cantidades de renio.

0,1 γ de renio en 0,6 ml de mezcla de ácidos, evaporando hasta comienzo de desprendimiento de ácido sulfúrico y luego de aplicar la reacción para renio, en el residuo diluído y acidificado con HCl, se obtiene un color correspondiente a ca. 0,07 γ de Re.

Con todo, si simultáneamente destilan abundantes vapores de otros compuestos, el renio pasará en mayor proporción. Así, p. ej., destilando 10 γ de Re en presencia de 6 mg de mercurio, con la mezcla de ácidos clorhídrico, nítrico, perclórico y sulfúrico (0,6 ml), hasta eliminación de casi todo el perclórico (3-4 min), se obtiene, en el residuo, una reacción netamente menos intensa que si se efectúa la destilación en ausencia de mercurio. El RuO_4 también acelera la destilación conjunta del ácido perrénico, en la destilación perclórica; por esta razón, en el método indicado, para la eliminación de rutenio, se evapora lo necesario para eliminar la mayor parte del ácido clorhídrico y a continuación, previa dilución, se elimina a aquél por acción del bromato.

En cuanto a la eficiencia de la destilación del renio, ya sea con ácido sulfúrico o con la mezcla clorhídrica-bromhídrica-sulfúrica, se obtiene los siguientes resultados típicos: Con 10 γ de Re, sometidos a calentamiento con ácido sulfúrico, a temperatura de ebullición o próxima, soplando y calentando el codo del destilador, intermitentemente, se obtiene un residuo, después de 3 minutos, con ca. 5 γ. En 6-7 min. de destilación, el residuo acusa 1 γ de Re.

En cambio, 10 γ de Re introducidos en el tubo destilador con 0,7 ml de ácido sulfúrico conc. y 0,15 ml de la mezcla clorhídrico-bromhídrica, calentando unos 2 min (con soplado y calentamiento del codo), hasta neto desprendimiento de vapores sulfúricos, destila ca. 5 γ; repitiendo la destilación del residuo con la mezcla ácida pasan 2 γ. El residuo acusa 1,5-2 γ; lo que indica una mayor rapidez de destilación que con sulfúrico solo. En general, con tres destilaciones puede asegurarse una casi completa eliminación del renio; máxime si juntamente destila una cantidad abundante de vapores de otros compuestos.

Con referencia a la destilación del molibdeno: 25 mg de molibdeno (empleando molibdato amónico), en destilación sulfúrica durante 5 min., dan en el destilado 30 a 60 γ de Mo, según la intensidad del calentamiento (pero siempre hasta desprendimiento de vapores de ácido). En destilación clorhídrica-bromhídrica-sulfúrica (como para el caso ya indicado del renio), pasa el doble; o, como máximo, hasta ca. el triple, cuando se aplican condiciones anormales (por ejemplo, con algo de recalentamiento de los bordes del líquido del destilador).

En general, a mayor intensidad de calentamiento, mayor rapidez en la volatilización del renio y mayor arrastre de molibdeno (en forma de vapores o de nube [4]). Para otros datos referentes

a destilación son interesantes los trabajos de Hoffman y Lundell ([5]), Hurd e Hiskey ([9]) y Sandell ([14]).

Respecto de los demás elementos, en la destilación sulfúrica sólo puede haber pequeñas cantidades; en cambio, en la destilación bromhídrica pueden existir, además de los que destilan total o casi totalmente, otros ya mencionados en proporción de pocas unidades o décimas de unidad por ciento, respecto de las cantidades existentes en la sustancia.

INFLUENCIA DE OTROS ELEMENTOS DESTILABLES, EN LA IDENTIFICACION DEL RENIO

Selenio. — 10 mg de Se (en forma de ácido selenioso), en ca. 1,5 ml de solución ácida (clorhídrica-bromhídrica-sulfúrica, como resulta de una destilación), sometidos a la reducción con sulfito y yoduro, de acuerdo con el método, luego agitación con cloroformo o acetato de etilo o éter dietílico, para separar el selenio elemental; y, paralelamente, otro ensayo con el selenio y 1 γ de renio: Los líquidos acuosos, límpidos (previa evaporación del acetato o del éter), se tratan por 0,3 de ácido clorhídrico conc., 0,1 ml de solución de tiiocianato y 0,1 ml de la de cloruro estañoso; se obtiene en el ensayo sin renio, líquido incoloro y en el otro perceptible color amarillo (débil); agregando gotas de acetato de etilo, después de agitación y decantación dan, en el primer caso solvente incoloro y neto amarillo en el segundo. Esto significa un límite de perceptibilidad netamente mejor al de 1 γ de Re. Con 1 mg de teluro, el resultado es igualmente satisfactorio.

Análogamente, si después de eliminar el selenio, se neutraliza con hidróxido de amonio, reacidificando con ácido clorhídrico 4 M y luego 1 gota de solución de telurato sódico (1 %) y 1 gota de solución de cloruro estañoso (2 M), en 5 min., se tiene neta reacción en presencia de renio, e incoloro en el testigo.

Mercurio. — 20 mg de mercurio (como cloruro) con y sin 1 γ de Re, en 1,5 ml, con 2 gotas de ácido sulfúrico (9 M) y 4 gotas de la mezcla de ácidos clorhídrico y bromhídrico, se trata por la solución de yoduro hasta redisolución del precipitado (en este caso se formó, debido a la relativamente baja concentración de iones cloro y bromo), y luego se extrae dos veces con acetato de etilo; los líquidos acuosos se hierven para evaporar el solvente disuelto y

luego, en frío, con tiocianato y cloruro estañoso: da reacción visible de renio; con testigo incoloro, aun empleando acetato de etilo. En la reacción del telurato, igual resultado.

Es necesario, si hay mercurio presente, que exista exceso conveniente de yoduro, para complejarlo. En efecto, con 200 γ de Hg, sin yoduro, y con la reacción del tiocianato-estañoso, se obtiene débil opalescencia, que al agitar con acetato, da una película interfacial gris; la cual, sin embargo no impide ver el amarillo del renio en el acetato, con testigo incoloro,

Pero en el caso del telurato, 200 γ de mercurio, en ausencia de yoduro, se produce enseguida neta opalescencia pardusca; en cambio, agregando 2 gotas de la solución de yoduro, y después el telurato y el estañoso, se obtiene reacción negativa (5 min.) y bien visible con 1 γ de Re.

Rutenio. — No puede investigarse renio en presencia de rutenio. Un líquido clorhídrico, proveniente de la destilación de rutenio, concentrado y rediluído, sometido a ebullición con sulfito, disminuye netamente su coloración roja; agregando yoduro llega a aparecer, en caliente (y, para varios mg de Ru, también en frío) opalescencia oscura, tanto más cuanto mayor la acidez (con tiocianato también aparece opalescencia). Agregando éter o acetato de etilo, se nota película oscura en la interfase y solvente amarillo — el cual contiene muy poco Ru —. El líquido acuoso separado (rojizo), tratado por tiocianato casi no altera su aspecto, pero con el cloruro estañoso y agregando éter o acetato a continuación, produce color rojo en el solvente, más intenso que en la fase acuosa. Tampoco resulta aplicar primero la tiourea (ensayo con 200 γ de Ru) y luego yoduro, tiocianato y cloruro estañoso, pues el acetilo de etilo aparece coloreado. Sin embargo, aplicando la tiourea y luego los demás reactivos se puede extraer con acetato y éste evaporarlo en presencia de agua y tratarlo por exceso de bromo; luego eliminándolo por ebullición, permitirá observar 0,5 γ de Re, con tiocianato y estañoso (sin acetato de etilo).

Molibdeno. — Interesa investigarlo, aunque basta una sensibilidad moderada, puesto que el yoduro, en la reacción del tiocianato-estañoso, permite la especificidad para el renio. Esta no es la stuación para el caso de la reacción del telurato, pues pocas γ de Mo, la producen.

El ion molibdato en medio ácido produce color amarillo con tiocianato y, mucho más sensible (naranjado o rojo), agregando, además, yoduro. En 0,5-0,7 ml de solución clorhídrica 4-6 M, con 1 gota de solución de yoduro (M) y 1 gota de tiocianato (3M), aun se observa tinte naranjado con 1 γ de Mo, al cabo de unos minutos en frío, o más rápidamente, a 60-80°; el testigo sólo adquiero color débil amarillo. El tono rojizo es un poco menos visible si se agrega primeramente el tiocianato; pero influye mucho más la acidez, bajando neta-

mento la sensibilidad a acidez menor de 4 M y haciéndose más lenta la reacción; si hay éter o acetato de etilo presente, la máxima coloración sólo aparece después de eliminarlos por el calor; el complejo de Mo-CNS-I, pasa a los indicados solventes, aplicados después de obtenido el color; un exceso de yoduro o tiocianato afectan poco (así, un exceso de yoduro superior a 4 veces la cantidad indicada, apenas disminuye la perceptibilidad); concentraciones inferiores de los reactivos, bajan la sensibilidad, particularmente para el caso del tiocianato. El agregado de sulfito en caliente baja algo la intensidad del color, pero al enfriar se readquiere casi la misma intensidad original; esto permite eliminar el efecto del ion férrico, en cantidades moderadas (50-100 γ).

El renio, en mucho mayores concentraciones da color anaranjado o rojizo: 500 γ en acidez 6 M, producen color rojizo oscuro, a los 5 min.; y si la acidez es algo menor, disminuye netamente la intensidad de color, como que 1 mg de Re en 0,6 ml de clorhídrico 3 M, producen color apenas amarillo con tiocianato y yoduro.

No puede investigarse Mo en presencia de Ru, como que, por ejemplo, 10 γ de Ru, en 1 ml de solución ácida, con yoduro, tiocianato y sulfito da color rosa-rojizo, que en caliente pasa a violáceo. Y si se aplica a la solución con Ru, primeramente la reacción de la tiourea, luego se agrega tiocianato y acetato de etilo, se tendrá ligero color azulado en el acetato. Si se lo extrae y evapora en presencia de agua, ésta aun presenta algo de color y, al final, con tiocianato, yoduro y sulfito, se obtiene color azulado sucio que impide ver algunas γ de Mo.

Además, tampoco sería segura la reacción en presencia de altas concentraciones de arsénico, antimonio o estaño. Con 500 γ de As no hay impedimento para observar 1 γ de Mo, pero con 7 mg, aparte de que puede precipitar el arsénico con yoduro (alta acidez!), luego aparecerá con el cloruro estañoso opalescencia parduzca. Con 1 mg de antimonio o de estaño se puede observar 2 γ de Mo; pero con 8 mg. hay neta disminución de sensibilidad.

El Bi (1 mg) no molesta la reacción del Mo.

Con respecto a la acción del yoduro en la reacción con tiocianato y cloruro estañoso, y sus resultados con molibdeno y remio:

Si a continuación del yoduro y tiocianato se agrega el cloruro estañoso, se tendrá, para el renio, la producción del color correspondiente al complejo que da el renio, con una intensidad apenas inferior a la que se produce en ausencia de yoduro; en cambio, con el molibdeno se produce la decoloración (o disminución considerable de intensidad) del complejo de Mo — CNS — I, dentro de unos 3 min a temperatura ambiente. (Si hay poco yoduro, puede producir color rojo en el primer instante). La disminución de color es mayor a mayor exceso de yoduro y de ácido clorhídrico (algo de sulfúrico o perclórico, no afectan); así, p. ej.:

Con 1200 γ de Mo, en 1 ml de solución, acidez 4 M, 1 gota sol. de tiocianato, 1 gota de sol. de yoduro y 1 gota de sol. de cloruro estañoso, a los 5

min. se obtiene color aun rojo pero mucho menos intenso del original; con 10 gotas de yoduro, el color resultante es débil rojo. En acidez 6 M, se obtiene, con 1 gota de yoduro, color amarillo fuerte, y con 10 gotas de yoduro, color amarillo mucho menos intenso.

Con 120 γ (y hasta con 300 γ) de Mo, en acidez 4 M, el cloruro estañoso da color anaranjado algo rojizo, en presencia de 1 gota de yoduro; ligeramente amarillo con 4 gotas de yoduro y muy débil amarillo con 10 gotas (siempre con tiocianato presente). En acidez 6 M, con 1 a 10 gotas de yoduro resultan líquidos con muy débil color amarillo, que corresponde a 0,1-0,2 γ de Re (como en el caso de acidez 4 M y 10 gotas de yoduro). Estos últimos ensayos indican que a menor acidez se deberá aumentar la concentración de yoduro para llegar a obtener la anulación casi completa del Mo.

Con 30 γ de Mo, en 0,6 ml de solución clorhídrica 6 M, al final con el cloruro estañoso (5 min) se obtiene también color casi imperceptible (equivalente a ca. 0,1 γ de Re); agregando gotas de acetato de etilo, éste adquiere muy débil color amarillo, que persiste por agitación, o aun agregando 1 gota de ácido clorhídrico conc. El ensayo testigo, produce un líquido incoloro y agregando el acetato da incoloro, que pasa a débil amarillo al minuto, pero desaparece moviendo el tubo suavemente, sin necesidad de agregarle ácido. En acidez 4 M, el color es prácticamente nulo.

Los resultados anteriores se producen casi idénticamente, aunque con más lentitud, si se agrega el yoduro después del tiocianato y cloruro estañoso. Pero, en cambio, la decoloración es sólo parcial si se agrega acetato de etilo, antes de los reactivos.

Con acidez baja (M) y gran exceso de yoduro, parte del molibdeno se reduce a menor valencia (color azul) y parte forma el complejo rojo; agregando éter o acetato de etilo, el azul persite en la fase acuosa. En presencia de sulfito, se observa una aceleración en la decoloración producida por el cloruro estañoso; un gran exceso de sulfito produce con el estañoso precipitado blanco y se desprende ácido sulfhídrico (reducción).

Arsénico, antimonio y estaño. — El arsénico no influye en la identificación del renio. 10 a 12 mg sometidos al tratamiento del método general, indicado para el caso de la destilación clorhídrica-bromhídrica (reducción con yoduro y sulfito, extracción con acetato de etilo), al final, con el tiocianato y cloruro estañoso, dan incoloro; aun al acetato de etilo. Paralelamente un testigo conteniendo, además, 1 γ de renio da neta reacción (igual a apenas menos intensa que la normal). En consecuencia, la eliminación previa del arsénico, por ebullición con los ácidos clorhídrico y bromhídrico, sólo sería necesaria en casos de presencia de concentraciones de arsénico superiores a las que se han considerado en el método. Esa eliminación debe hacerse por volatilización, ya que el tiocianato o yoduro no lo hacen pasar al acetato de etilo.

Tampoco influyen varios mg de estaño, si se observa la reacción en solución acuosa; pero puede aparecer algo de amarillo en el acetato de etilo, si a la vez hay exceso de yoduro y de ácidos. Extrayendo, según se ha indicado, previamente, con tiocianato-yoduro-acetato de etilo, la mayor parte del estaño queda eliminado y no se producirán inconvenientes.

El antimonio afecta, por el yoduro presente, que da el color amarillo del respectivo complejo, y más acentuado en el solvente orgánico. Aun 1 mg de antimonio, ya produce un débil amarillo en el líquido acuoso, y más en el acetato. Las extracciones en presencia de yoduro eliminan fácilmente al antimonio.

Bismuto. — En un destilado sulfúrico pasa una cantidad despreciable de bismuto, de modo que ahí no hay problema (en todo caso, el cupferrón lo eliminará); en cambio, en el destilado clorhídrico-bromhídrico se tiene ca. 1 mg de bismuto, si se opera con 15 mg de ese elemento. Su eliminación, en este caso extremo, se consigue por dos extracciones, en presencia de cupferrón, en medio amoniacal o ácido (moderado); o de detilditiocarbamato, también en ambos medios, es decir entre pH ca. 8 hasta algo menos de 1. El complejo con cupferrón precipita blanco, y el del dietil, amarillo.

Para otros elementos. — Talio, oro y teluro, se eliminan total o casi totalmente en la primera operación con yoduro y sulfito. El vanadio, que no molesta, se elimina por el cupferrón (en la porción no eliminada antes con tiocianato). El V-cupferrón coextrae algo de renio.

NOTAS REFERENTES AL CUADRO I

Las determinaciones se realizaron en volumen de 1,5 ml, para ambas fases. El solvente orgánico se evaporó en presencia de gotas de agua, se destruyó por oxidación, aplicando, luego, la correspondiente colorimetría. Para preparar los tipos de comparación se procedió a extraer, con el solvente, a soluciones acuosas con una composición igual, pero sin el elemento en estudio; los solventes, separados de las fases acuosas, se trataron por cantidades conocidas del elemento en estudio, y se aplicó a continuación el mismo método (evaporación, oxidación, reactivos).

En todos los casos se operó con 10 a 20 γ de renio o molideno.

Los valores expuestos, para la proporción en que cada elemento se distribuye en las dos fases, tendrán sólo una significación relativa, ya que pueden intervenir: 1) variación del coeficiente de distribución (o partición), según las concentraciones absolutas del elemento (o ion) disuelto en el sistema; 2) asociaciones moleculares entre el complejo y el solvente; 3) formación de complejos mixtos o asociaciones de complejos, en el caso de dos o más elementos (o iones) presentes en el sistema; 4) influencia de temperatura, pH, exceso de reactivo; velocidad de agregado; tiempo en la adquisición de los equilibrios; producción de suspensiones coloidales; 5) solubilidad absoluta de un complejo en cada fase, independientemente considerada de la relación de solubilidades: p. ej., algunos complejos son poco solubles en éter, lo que significa poca eficacia en la extracción, a pesar de que el coeficiente de distribución sea muy favorable.

Los datos del cuadro se determinaron de acuerdo con las condiciones operatorias del método analítico y, en varios casos, repitiendo el ensayo con algunas variaciones, como las que pueden producirse dentro de los límites de una técnica cualitativa; de ahí la indicación, en numerosos casos, de dos

CUADRO I

Distribución de Re y Mo en sistemas « solvente orgánico-solución acuosa », agregando exceso de reactivo. Las cantidades indican % de elemento que pasa al solvente orgánico, en una sola extracción (volumen de cada fase: 1,5 ml; 15-20° C), sin lavar ni centrifugar el solvente.

Reactivo	pH	Solvente de extracción	Elemento	
			Re	Mo
Yoduro (n), 0,1 ml	< 1 (HCl, HBr, H_2SO_4)	Acet. Et.	10-18	1-3
		Eter Et.	< 1	< 1
	2-3 (Cítrico, citrato amónico)	Acet. Et.	1-2	< 0,3
		Eter Et.	< 0,3	< 0,3
Tiocianato (3 m), 0,05 ml	< 1 (HCl, HBr, H_2SO_4)	Acet. Et.	12-15	60-65
		Eter Et.	1-2	10-15
	2-3 (Cítrico, citrato amónico)	Acet. Et.	< 0,3	< 1
		Eter Et.	< 0,3	< 1
Yoduro + Tiocianato ..	< 1 (HCl, HBr, H_2SO_4)	Acet. Et.	15-18	80-85
		Eter Et.	1-3	8-15
Cupferrón (10 %) 0,1 ml	< 1 (HCl, HBr, H_2SO_4)	Acet. Et.	10-15	> 98
		Eter Et.	5-8	> 90
		Cloroformo	1-2	> 95
	2-3 (Cítrico, citrato amónico)	Acet. Et.	1-3	< 1
		Eter Et.	< 1	< 0,3
		Cloroformo	5-8	< 1
Dietilditiocarbamato sódico (10 %), 0,1 ml...	< 1 (HCl, HBr, H_2SO_4)	Acet. Et.	12-15	> 98
		Eter Et.	4-6	—
		Cloroformo	5-12	—
	2-3 (Cítrico, citrato amónico)	Acet. Et.	< 1	30-35
		Eter Et.	< 0,3	18-22
		Cloroformo	< 0,3	30-40
	10-11 (Amoníaco, citrato amónico)	Acet. Et.	< 0,1	2-3
		Eter Et.	< 0,3	< 0,3
		Cloroformo	< 0,3	< 0,3

valores extremos. Y, además, como las determinaciones han sido semi-cuantitativas, se ha utilizado, a menudo, el signo $<$ ó el $>$.

Puede agregarse complementariamente: 1) el Mo-tiocianato, pasa algo más al acetato de etilo, a mayor acidez; 2) el Mo-tiocianato-yoduro, pasa algo más al éter, a mayor acidez; en cambio el Re pasa algo menos a mayor acidez; 3) el Hg-Cupferrón, medio clorhídrico apenas pasa al cloroformo y poco al acetato de etilo; osmio y rutenio (reducidos con sulfito y yoduro) en presencia de cupferrón no pasan al cloroformo.

NOTAS REFERENTES A LOS PROCEDIMIENTOS DE PURIFICACION POR MEDIO DE EXTRACCIONES (*Ver Cuadro I*)

Extracción por el tiocianato, con o sin yoduro, y el acetato de etilo. — Sobre la base de la distribución del molibdeno y del renio en el sistema « solvente orgánico-solución acuosa », en presencia de un exceso de tiocianato, con o sin yoduro, se puede deducir que es posible separar la mayor parte del primero y una fracción menor del segundo; lo cual lleva a la situación de obtener, en la solución acuosa final, suficiente concentración de renio como para no afectar apreciablemente un buen límite de perceptibilidad, y con la presencia de una baja concentración de molibdeno, tal que su efecto puede anularse con la presencia de yoduro.

Así lo demuestran ensayos en que se han empleado cantidades de molibdeno superiores a las que resultarían en una destilación de 15 mg de Mo (en estado de molibdato), con ácido sulfúrico o con la mezcla clorhídrico-bromhídrica-sulfúrica. Por ej.: 3 mg de Mo en 2,0 ml de solución conteniendo 0,2 ml de yoduro (M), 0,2 ml de ácido perclórico concentrado, 0,35 ml de sulfúrico (9 M), 0,4 ml de la mezcla de HCl — HBr y 0,2 ml de tiocianato (3 M), se somete a extracción con un volumen de acetato de etilo; (color rojo; en ausencia de Mo ó mucho Re, sólo tendría color amarillo); a la solución acuosa se le agrega 1 gota de la solución de tiocianato, repitiendo la extracción con 1 ml de solvente. El líquido acuoso final se calienta para eliminar el solvente, se enfría y agrega 0,1 ml de la solución de yoduro, 0,1 ml de la de tiocianato y 0,05 ml de la solución de cloruro estañoso (2 M); se obtiene líquido con un color amarillo tan débil que sólo se aprecia comparando con un tubo conteniendo agua.

Agitando, por último, con un poco de acetato, se lo obtiene con débil color amarillo, color que atenúa algo por agregado de una gota

de ácido clorhídrico concentrado (*). Paralelamente, ensayos con 0,5 γ de renio y esa cantidad de Mo, producen reacción positiva de Re, intensidad algo superior a la normal, lo que debe ser atribuído a un aumento de sensibilidad provocado por la presencia de algo de molibdeno, ya que la cantidad de renio que persiste en el líquido acuoso, después de las extracciones, es menor que la original, por una parcial extracción directa y algo también por coextracción. Parece que esta última aumenta con la cantidad de molibdeno extraído y, en cambio, la extracción directa de renio debe depender de la concentración disponible, en el sistema, de iones CNS^- y I^-, en cada extracción con el solvente.

Los otros elementos extraíbles por yoduro o tiocianato (Sn, Sb, Bi, V) se considerarán más adelante, al tratar las extracciones sucesivas.

Extracción por medio de cupferrón. — La solución de cupferrón agregada a un líquido clorhídrico produce opalescencia blanca, que desaparece después de unos segundos; si la droga es algo rojiza (parcial descomposición), al disolverla en agua da un sedimento y la solución límpida, agregada a una solución ácida puede dar un poco de insoluble escamoso, persistente, lo cual no afecta su aplicación para precipitar y extraer Mo, Sn, etc. Si se agita con cloroformo o acetato de etilo, la solución tratada por cupferrón, éste pasa al solvente dándole débil color amarillo; pero si en la solución acuosa existía yoduro, el cloroformo o el acetato aparece naranjado rojizo o amarillo, debido (por lo menos, en parte) a algo de yodo elemental producido por el cupferrón o sus impurezas; esto no molesta en el proceso de su aplicación.

Moderadas cantidades de cupferrón (p. ej., 1 gota de la solución, 10 %, en 0,6 ml) afectan poco la sensibilidad de las reacciones del Re y Mo con tiocianato y estañoso o tiocianato y yoduro, respectivamente, a pesar de la precipitación del Sn-cupferrón; con todo, para investigar molibdeno en una solución clorofórmica, proveniente de una extracción, conviene evaporar en presencia de agua y, luego, hervir con bromo en exceso para destruir parcialmente el cupferrón; en el caso de buscar renio en el líquido acuoso, esto no es necesario,

(*) El color intensifica después de algunos segundos, y vuelve a su débil intensidad por agitación suave. Pero, también, el color del solvente aumenta ligeramente con el aumento de la concentración de yoduro y/o de ácido sulfúrico (el perclórico influye algo menos).

ya que por lavado del líquido con cloroformo, éste disuelve al cupferrón; pero la oxidación con bromo mejora algo la sensibilidad, y se deberá estar prevenido (hacer el testigo) respecto de la posibilidad de que alguna impureza de este reactivo, persistente en el líquido acuoso, pueda llegar a producir con el tiocianato y estañoso, algún débil color amarillo.

El cupferrón es excelente reactivo para separar bismuto y molibdeno del renio, con cloroformo o acetato de etilo (aunque en éste el Re-cupferrón acusa mayor solubilidad). En un destilado sulfúrico de renio el problema queda satisfactoriamente resuelto; en el caso de un destilado clorhídrico-bromhídrico, en que después de la reducción con sulfito-yoduro y separación del mercurio y selenio, persisten estaño, bismuto y antimonio (III), extraíbles por el cupferrón, existe la dificultad de que será necesario un tratamiento largo (repetidas extracciones) para eliminar el molibdeno y bismuto (que pasan al cloroformo o acetato, recién al eliminarse la mayor parte de los otros), cuando haya altas concentraciones de aquéllos; pero tratándose de sólo 1-2 mg, el reactivo sigue siendo conveniente y con poca coextracción de renio.

Para el caso del molibdeno, se tiene el siguiente comportamiento: A una solución (1,5 ml) con 1 mg de molibdeno, 0,2 ml de mezcla HCl — HBr, 0,06 ml de sulfúrico (9 M) y 0,2 ml de yoduro (M), se le agrega solución de cupferrón (10 %), por gotas y agitando hasta no observar aumento de precipitación (el precipitado coagula); se extrae con un volumen igual de cloroformo (*) y, la solución acuosa extraída, se trata por 1-2 gotas más de cupferrón (lo que da una opalescencia) y se reextrae con cloroformo. Se efectúa una nueva extracción con el solvente y se obtiene, en él, reacción negaitva de molibdeno, tanto con el tiocianato-yoduro, como con el dietilditiocarbamato sódico. El líquido acuoso, con otras gotas de ácido clorhídrico concentrado, tiocianato y cloruro estañoso, da casi imperceptible amarillo (apenas visible comparado con un tubo con agua). Con cantidades inferiores de molibdeno, el resultado es el mismo y así también, si se somete al procedimiento anterior de extracciones, una solución de igual composición, pero sin molibdeno; lo que indica que realizando un testigo queda eliminada cual-

(*) El líquido acuoso, después de fuerte agitación con el cloroformo y reposo (o centrifugación), presenta aspecto casi límpido, color algo amarillento y a veces verdoso; el cloroformo, rojizo, por el yodo.

quier duda respecto de la interpretación del color amarillo casi imperceptible que se produce al final (*). Por lo demás, agregando gotas de acetato de etilo y agitando, éste adquiere en todos los casos un muy débil color.

Paralelamente un ensayo con la misma cantidad de molibdeno e igual composición y con 0,5 γ de Re, sometida al mismo procedimiento, da con tiocianato y estañoso débil amarillo, bien superior al del ensayo en ausencia de Ro; con acetato, éste adquiere color neto amarillo, muy superior al acetato del testigo. En general se puede juzgar la situación considerando que el amarillo del testigo equivale a 0,1-0,2 γ de Re. Pero para casos extremos queda aun la siguiente etapa confirmatoria: agregando más acetato de etilo y separándolos; evaporándolos con gotas de agua (oxidados con bromo) y sometiéndolos en medio ácido y en presencia de yoduro, a la acción del tiocianato y estañoso, se obtiene incoloro para el testigo y débil amarillo para el de renio.

Como complemento del estudio anterior, referente a la separación del molibdeno par investigar renio, se comprobó una baja coextracción de este último. Se sometió una solución ácida (HCl) con 600 γ de molibdeno y 30 γ de renio en 1,5 ml, y en presencia de gotas de yoduro (M) y de cupferrón, a extracciones con cloroformo. El primero de éstos, evaporado con ácido clorhdrico (6 M) y, luego con tiocianato y yoduro, da fuerte rojo (reacción de Mo), luego con cloruro estañoso da un color, a los 2 min, débil amarillo que corresponde a ca. 1 γ de Re; el segundo y tercero extractos clorofórmicos, dan débil reacción de Mo (1 a 3 γ) y casi imperceptible de renio (décimas de γ).

Desde un punto de vista cualitativo se puede emplear el acetato de etilo, que afecta poco el límite de perceptibilidad de renio y, en en cambio permite mayor rapidez.

Respecto de la eliminación del bismuto: Se puede extraer 1 mg de bismuto, en líquido moderadamente ácido (clorhídrico-bromhídrico), por dos extracciones con acetato de etilo, en presencia de cupferrón. Igualmente en medio amoniacal moderado (pH ca. 8-9) y con citrato presente. Así, el líquido acuoso, lavado con acetato y luego hervido con bromo en medio ácido, da en frío color aun per-

(*) Por medio de extracciones con acetato de etilo el resultado es casi igual; y también, si antes de agregar el tiocianato y cloruro estañoso se oxida con bromo, cuyo exceso se elimina por ebullición.

ceptible con 1 γ de renio originalmente presente y no da en el testigo. Agregando acetato de etilo, el testigo da un color casi imperceptible, y el de renio neto visible.

EXTRACCIONES SUCESIVAS POR YODURO-ACETATO Y CUPFERRON (O DIETIL)

Caso de antimonio y estaño en exceso. — Una solución con 12 mg de estaño y 12 mg de antimonio, en 1,8 ml de solución conteniendo gotas de sulfúrico (9 M), mezcla HCl-HBr, y yoduro (M) se extrae con acetato de etilo, tres veces, agregando 2 gotas de yoduro y una de tiocianato, cada vez. El líquido acuoso resultante, se evapora para eliminar el acetato y se somete al agregado de la solución de cupferrón y extracción con el cloroformo, dos veces (eliminación del estaño, bismuto, vanadio y antimonio (III); luego, separado del último cloroformo, se le agrega otras gotas de ácido clorhídrico concentrado, tiocianato y cloruro estañoso, obteniéndose líquido incoloro; con acetato de etilo, resulta incoloro, y al minuto ligeramente amarillo, pero vuelve a incoloro por suave agitación; paralelamente, un ensayo con, además, 1 γ de Re da reacción positiva neta. Análogos resultados si se emplea acetato de etilo para extraer los complejos con cupferrón.

En otros ensayos, con la composición de los anteriores, se procedió, después de las extracciones con yoduro-acetato de etilo, a oxidar el líquido acuoso con nitrito sódico a ebullición, (o con bromo en exceso) para oxidar el antimonio restante y así evitar su extracción por el cupferrón-cloroformo. El resultado fué igualmente satisfactorio. También se aplicó al líquido acuoso, después de las extracciones, en otros ensayos, la reacción del telurato, en medio ligeramente clorhídrico (previa neutralización con amoníaco): en 15 min, el testigo dió negativo, el de renio dió débil positivo.

La eliminación de varios mg de antimonio o estaño, exclusivamente con el cupferrón, aparte del exceso de reactivo necesario, conduce a una mayor coextracción de renio que con el empleo de yoduro y tiocianato.

Empleo del dietilditiocarbamato. — El dietilditiocarbamato sódico produce reacción regularmente sensible con molibdeno: en 0,3-0,4 ml de solución conteniendo 1 gota de ácido sulfúrico 3-4 M, se obtiene opalescencia blanca ligeramente rosácea, en presencia de 1 γ de Mo, al agregar una gota de solución de dietil; el testigo, sólo da la opalescencia blanca del reactivo en medio ácido. A menor pH (p. ej., con acidez clorhídrica) la sensibilidad es menor; en acidez cítrica el color del complejo es algo violado y la sensibilidad apenas menor que en medio ligeramente sulfúrico. Con 500 γ de Re se obtiene opalescencia amarilla, que a los 2 min pasa a color algo oscuro, pero aún puede observarse, en presencia simultánea de 2 a 3 γ de Mo, el tinte ligeramente rojizo de éste. Por lo tanto, considerando la distribución del Mo y Re en los solventes, en presencia de detil., y la buena sensibilidad del Mo-dietil, frente a un exceso de Re-dietil., se deduce un método conveniente de separación, que consistirá en tratar la solución ácida por dietil, y solvente (pre-

refiblemetne cloroformo) (*) hasta que en el solvente se compruebe ausencia de Mo.

En presencia del complejo Mo-detil., el cloroformo adquiere color rojizo; con renio, amarillento; en ausencia de ambos, ligeramente amarillento.

Comprobación del comportamiento del dietil. — A 1.5 ml de solución conteniendo 0.15 ml de la mezcla clorhídrico-bromhídrica, concentrada, 3 gotas de solución de yoduro (M) y 500 γ de Mo, se agregan 2 gotas de solución de dietilditiocarbamato sódico (10 %); después de agitación con cloroformo o acetato de etilo y decantación se extrae el líquido acuoso, que se trata por 1 gota de solución de detil. (sólo se observa la opalescencia blanca del detil en medio ácido (si ya fué eliminado el molibdeno) y se reextrae. El líquido acuoso separado, se hierve con gotas de ácido nítrico concentrado o con bromo (destrucción parcial del exceso de detil.), y, en frío (volumen ca. 1 ml), se le agrega 0.1 ml de solución de tiocianato (3 M) y 0.07 ml de sol. de cloruro estañoso (2 M); observando a los 2 min se tiene solución incolora; agregando gotas de acetato de etilo y agitando, el solvente aparece con un color casi imperceptible amarillo. Un ensayo paralelo con la misma composición y 1 γ de renio, da un líquido acuoso, que con el cloruro estañoso aparece en seguida con un muy débil color rojizo, el cual a los 2 min, resulta débil amarillo, típico de renio; con acetato de etilo, éste acusa débil, amarillo, pero neto superior al testigo, sin renio. Puede considerarse, entonces, un grado de perceptibilidad mejor que el de 1 γ de Re, aun sin emplear el acetato de etilo al final.

En otro ensayo, en iguales condiciones al anterior, pero con una solución conteniendo citrato amónico, a más de ácido clorhídrico en exceso, da con 1 γ de Re una reacción que puede considerarse casi el límite de perceptibilidad; testigo incoloro (sin empleo de acetato). En general parece que el Mo-dietil. coextrae pequeñas cantidades de renio; pero algo mayores que en el caso de cupferrón, como se ha observado en ensayos de eliminación de estaño, arsénico y antimonio. En efecto, hasta 0.1-0.3 mg, en total, de estos elementos, la coextracción no es alta; pero, más allá, se hace sensible.

Respecto del Bi : 1 mg sometido a extracción con acetato (dietil.) en medio amoniacal o clorhídrico, permite ver, después de oxidar con bromo, 2 γ de Re; pero no se percibe 1 γ.

Comparación entre los distintos métodos de purificación. — Se operó con una solución conteniendo los ácidos clorhídrico, bromhídrico y sulfúrico y 2.5 mg de cada uno de los elementos, Hg, Se, Sn, Sb, As y 0.8 mg de molibdeno; además, en un ensayo paralelo, 0.7 γ de renio; y en tres operaciones independientes se aplicó, respectivamente, la reducción con sulfito y yoduro y dos extracciones con acetato de etilo, en presencia de exceso de yoduro. En un primer caso, se agregó 0.1 ml de la solución de tiocianato y, en caliente, se

(*) El acetato de etilo disuelve apreciablemente más Re-dietil., que el cloroformo y el éter; aunque para fines cualitativos puede servir. Por otra parte, el Mo-dietil. acusa en el éter, una solubilidad menor, apesar de que la distribución del complejo en el sistema « éter-solución acuosa » es favorable. Y así, con mucho molibdeno, se necesita realizar múltiples extracciones.

observó el color rojo, indicación de molibdeno; después de enfriar se extrajo con acetato de etilo, lo que dió un acuoso incoloro; éste, separado del acetato, con gotas de yoduro y otra de tiocianato, dió después de unos minutos un color amarillo apenas rojizo, indicación de pocas γ de molibdeno. Se le agregó directamente 0.1 ml de la solución de cloruro estañoso (2 M) y apareció en seguida, tanto en el ensayo testigo, como en el que contiene renio, color débil rojizo; el que por agregado de 0.3 ml de ácido clorhídrico concentrado (volumen total de la solución, 1.7 ml), fué atenuándose, dando a los 2-3 min., líquido bien incoloro en el testigo y visible amarillo en presencia de renio. Con acetato de etilo, se obtuvo neto amarillo en el ensayo con renio y un color casi imperceptible muy ligeramente verdoso en el testigo.

En el segundo caso, se agregó la solución de dietilditiocarbamato sódico (precipitado rosáceo-rojizo: molibdeno); después de extraer con el acetato de etilo, se repitió el agregado de gotas de dietil (no dió precipitado coloreado y sólo la opalescencia blanca que produce el reactivo en medio ácido) y la extracción. La solución acuosa, después de hervir para eliminar el solvente orgánico (residuo acuoso opalino), se oxidó con bromo, eliminando el exceso por ebullición, lo que dejó un líquido algo amarillo, ligeramente naranjado, con unas escamitas blanquecinas en suspensión (en frío). Se agregó cloruro estañoso, hasta reducir yodato y el yodo elemental formado transitoriamente, obteniéndose con tiocianato, a los 2-3 min, testigo incoloro; y casi imperceptible amarillo con renio; con acetato de etilo, se obtuvo testigo incoloro y muy débil amarillo con renio.

En la tercera serie se agregó la solución de cupferrón (precipitado rojizo, debido probablemente a algo de yodo elemental adsorbido por el precipitado blanco de los elementos presentes); después de extraer con el acetato de etilo, se repitió el agregado de cupferrón (opalescencia ligeramente amarillenta) y la extracción. La solución acuosa, incolora, después de evaporar el acetato, se trató por otras gotas de ácido clorhídrico concentrado, tiocianato y cloruro estañooso, obteniéndose, testigo incoloro y débil amarillo para renio. Con acetato de etilo, apareció testigo incoloro y neto amarillo en el caso de renio.

Todo lo anterior dice que: 1) puede emplearse el acetato de etilo para las extracciones en los casos del detil. y del cupferrón; 2) el detil. da, efectivamente, resultado algo inferior a los otros; 3) las extracciones previas en presencia de yoduro no dan pérdida sensible de renio (cualitativamente); 4) las extraccciones en presencia de tiocianato, para eliminar molibdeno, tampoco afectan mayormente; y la pequeña cantidad de ese elemento que persiste, da un testigo de color despreciable (y que puede determinarse experimentalmente) y a la vez, contribuye a aumentar la perceptibilidad para renio.

Aplicabilidad del método expuesto. — Ha sido ensayado por destilación de compuestos de todos los elementos (menos algunos tierras raras y los radioactivos), en mezclas o aisladamente. Se ha operado dentro de las cantidades indicadas para escala semi-microquímica, excepto elementos raros, en que se empleó 2-3 mg. Los límites de perceptilidad han sido indicados en su lugar y están entre

décimas y pocas unidades de microgramo de renio; sólo en casos extremos defavorobles, el límite peor corresponde a 4-6 γ.

Bibliografia

(1) Druce. — *Rev. Trav. Chim.* **54**, 334 (1935).
(2) Geilmann, W.; Wrigge, F. W., y Weibke, F. — *Z. Anorg. Chem.* **208**, 217 (1932).
(3) Geilmann, W., y Weibke, F. — *Z. Anorg. Chem.*, **199**, 120 (1931).
(4) Hiskey, C. F., y Meloche, V. W. — *Analyt. Ed.*, **12**, 503 (1940).
(4a) Hamence, I. H. — *Analyst*, **65**, 152 (1940).
(5) Hoffman, J. J., y Lundell, G. E. F. — *J. Res. Bur. of Standards*, **22**, 465 (1939).
(6) Hoffman, J. J., y Lundell, G. E. F. — *J. Res. Bur. of Standards*, **23**, 497 (1939).
(7) Hurd, L. C., y Babler, B. J. — *Analy. Ed.*, **8**, 112 (1936).
(8) Hurd, L. C. — *Analy. Ed.*, **8**, 11 (1936).
(9) Hurd, L. C., y Hiskey, C. F. — *Analy. Ed.*, **10**, 623 (1938).
(10) Nieuwenburg, Bottger, Feigl, Komarovsky y Strafford. — *Tables of Reagents for Inorganic Analysis* (1938). First Report.
(11) Nieuwenburg, Gillis y Wenger. — *Reactifs pour l'Analyse Qualitative Minerale* (1945). Deuxieme Rapport.
(11a) Noyes, A. A., y Bray, W. C. — *A System of Qualit. Anal. for the Rare Elem.* (1927).
(12) Poluektov, N. S. — *Chem. Abstracts*, 4617 (9937).
(13) Poluektov, N. S. — *J. Appl. Chem. USSR*, **14**, 702 (1941).
(14) Sandell, E. B. — *Colorimetric Determination of Traces of Metals*, (1944).
(15) Vanossi, R. — *Anales Asoc. Quim. Argentina*, **32**, 164 (1944).
(15a) Vanossi, R. — *Anales Asoc. Quim. Argentina*, **35**, 120, (1948).
(16) Willard, H. H., y Smith, G. M. — *Analy. Ed.*, **11**, 305 (1939).
(17) Yagoda, H. — *Analy. Ed.*, 8, 133 (1936).

Facultad de Ciencias Exactas,
Fisicas y Naturales
Buenos Aires

FILIAL MENDOZA DE LA SOCIEDAD CIENTIFICA ARGENTINA

Reunión de comunicaciones de 1948:

El 27 del mes de marzo del corriente se efectuó en la Filial Mendoza de nuestra Sociedad, la primera reunión anual de comunicaciones, donde se expusieron los siguientes trabajos:

I. - Veli Räsänen (Soumi, Finlandia) y A. Ruiz Leal (Mendoza): « Flora liquenológica de Mendoza (Argentina). II. Líquenes de la Región del Cerro Aconcagua ».

II. - José Luis Minoprio: « Hacia la genética de los « Ñandúes ». Comportamiento genético de las cruzas entre « ñandú » gris y blanco ».

FLORA LIQUENOLOGICA DE MENDOZA (ARGENTINA) II. LIQUENES DE LA REGION DEL CERRO ACONCAGUA

POR

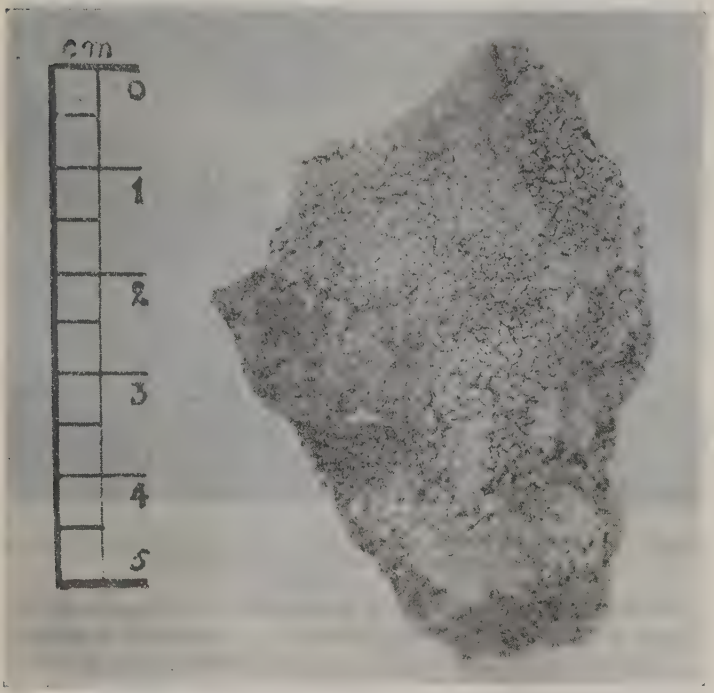
VELI RÄSÄNEN (Suomi, Finlandia) y A. RUIZ LEAL (Mendoza)

La inexistencia de representantes de la flora liquenológica local, en los herbarios regionales que se podían consultar, unido al hecho de las reducidísimas referencias existentes en la bibliografía, sobre la misma, determinó, con anterioridad al año 1935, la iniciación de recolecciones sistematizadas de los líquenes mendocinos.

Como resultado de ellas, aparecieron dos estudios anteriores [1] que vienen a ser los primeros de conjunto al respecto, para nuestra flora local.

(1) Veli Räsänen. — *II Contribución a la flora liquenológica sudamericana. Anal. Soc. Cient. Arg.*, 128 (3); 133-147, 1939; Ibid., *Flora liquenológica de Mendoza (Argentina). Anal. Soc. Cient. Arg.*, 131 (3): 97-110, 1941.

La circunstancia de haber realizado en el año 1940 una larga excursión a la zona del Cerro Aconcagua(2) en la que fué posible alcanzar los 6.850 m sobre el nivel del mar, permitió investigar la flora hasta su límite altitudinal en esa zona, haciendo posible



LÁM. 1. — *Fulgensia placodioides* RÄs. (tipo: Mendoza, R. L. 6529). Foto Ruiz Leal.

la reunión de una rica colección de plantas (alrededor de 2.000 ejemplares), integrando la cual se juntaron, también, veinte y cuatro números de líquenes, entre alturas de 2800-4300 m sobre el nivel del mar, más o menos, distribuídos en una decena de especies.

(1) Puede consultarse al respecto el croquis de la región del cerro Aconcagua publicado por la Profesora ANA PALESE DE TORRES en *Cuenca imbrífera del Río Limay. Expedición al Aconcagua. Contribución al léxico geográfico del tacurú*, 1-240 (112-203 [152]), 1944.

Tal exigüidad llama la atención si se tiene en cuenta que en el resto de la zona montañosa de la provincia y en niveles hipsométricos menores, la flora liquenológica es mucho más rica en especies y más abundante.

LÁM. 2. — Valle de Horcones inferior; inmediaciones de la Laguna de los Horcones, 3.000 m s. m., con el Cerro Aconcagua en último término. Foto Ruiz Leal.

Estos hechos son concordantes con la falta de referencias al respecto, de BURKILL (1) y WOLFFHUGEL (2) o las muy exactas de HAUMAN (3) quien sólo recogió un liquen foliáceo saxícola y ninguna especie epífita, en la extensión comprendida entre los 34° 40′ y 36° de latitud sur, en la zona cordillerana.

Tal como lo manifiesta HAUMAN (4), también en la zona del Aconcagua el límite de dispersión de la flora fanerogámica alcanza

(1) I. H. BURKILL. — *Notes on plant collected in the Aconcagua Valleys by* PH. GOSSE, *in* FITZ GERALD, E. A. *The Highest Andes*, 361-376, 1899.

(2) KURT WOLFFHUGEL. — *Contribución al conocimiento de la flora y fauna de la alta cordillera de Mendoza*, en FEDERICO REICHERT, *La exploración de la alta cordillera de Mendoza*, 1-401 (377-378). 1929.

(3) LUCIEN HAUMAN. — *La végétation des hautes cordillères de Mendoza. Anal. Soc. Cient. Arg.*, 86, 121-188 *et* 225-348, 1918.

(4) *Op. cit.*, p. 41.

mayor altura que el de la liquenológica. Esta termina a los 4200 m s. m., mientras que aquélla alcanza los 4000 m s. m. con una sola especie de la familia *Calyceraceae*, género *Boopis*.

Ello no obstante, la flora leñosa termina, en la zona considerada, a los 3910 m s. m. (Lámina 9), pero aún así no se explica la inexistencia de líquenes epífitos (cortícolas) en niveles menores, ya que todas las especies consideradas en el presente trabajo, son saxícolas.

Hasta ahora aparecen como características de la región considerada, cuatro especies, una de las cuales es nueva para la ciencia.

De acuerdo con la distribución hipsométrica aproximada, expuesta en el cuadro siguiente, sólo dos especies: *Acarospora socialis* y *A. xanthophana*, serían exclusivas de la región andina superior donde alcanzarían su límite de dispersión.

DISTRIBUCIÓN HIPSOMÉTRICA APROXIMADA DE LOS LIQUENES EN LA ZONA DEL CERRO ACONCAGUA

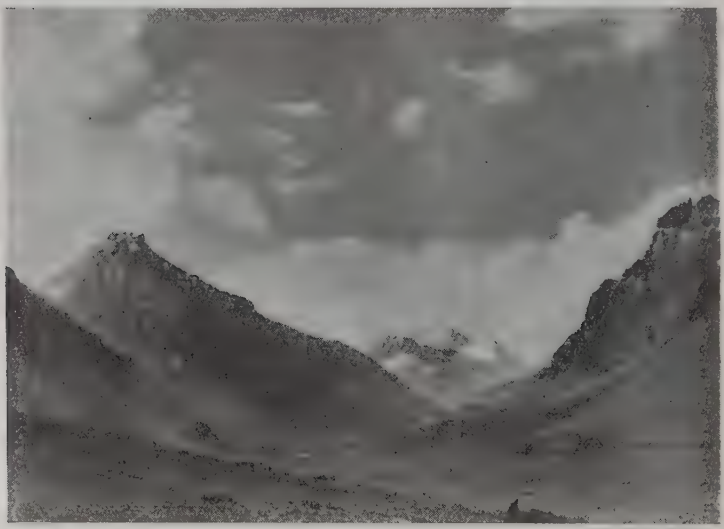
Región andina superior				
2.500 m	3.000 m	3.500 m	4.000 m	4.500 m
		Candelariella terrigena		
			Placolecanora peltata	
	Placolecanora peltata var. *stipitata*		*Placolecanora peltata* var. *stipitata*	
		Theloschistes mendozae		
Fulgensia placodioides				
	Acarospora fuscata			
	A. Brouardi			
	A. socialis		*Acarospora socialis*	
			Acarospora xanthophana	

Las demás son también comunes en la región subandina y andina media, en sentido hipsométrico.

En relación con lo mismo, la abundancia de líquenes en la zona, se iría reduciendo desde la Laguna de los Horcones (Lámina 2), donde se hallan particularmente sobre los grandes rodados, hasta más adelante (Lámina 3), en que son extraordinariamente escasos,

para volver a encontrarse mejor representados al pie mismo del Aconcagua (Lámina 4), que constituye su límite altitudinal de dispersión.

Más adelante, ni investigando las rocas con lupa, a 5800, 6400, 6700 y 6850 m s. m., fué posible poner en evidencia, presencia alguna de vida organizada.



LÁM. 3. — Valle de Horcones superior; inmediaciones de Piedra Grande, 3.800 m s. m. Cerro Tres Dedos — segundo término izquierda, — a cuyo pie encuentra su límite hipsométrico la vegetación leñosa. Al fondo Cerro Catedral. Foto Ruiz Leal.

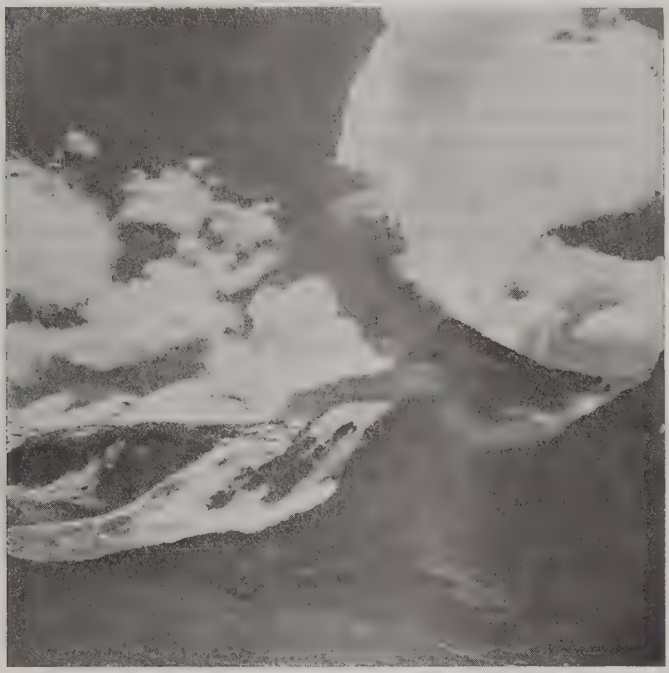
No nos atreveríamos a referir a la presencia de líquenes, la de « representantes de la flora que sobrepasan los 4000 m s. m. » señalada por WOLFFHUGEL (1).

La ordenación sistemática de las especies se ha hecho de acuerdo con el último trabajo de uno de nosotros (2), a cargo del cual también ha estado la determinación de las especies. La iconografía es

(1) *Op. cit.*, p. 377.

(2) VELI RÄSÄNEN. — *Das System der Flechten. Übersicht mit Bestimmungstabellen der natürlichen Flechtenfamilien, ihrer Gattungen, Untergattungen, Sektionen und Untersektionen, in Acta Botanica Fennica*, 33: 1-8*d*, 1943.

original y fué obtenida el año 1940, con excepción de la fotografía del tipo de *Fulgensia placodioides* Räs. hecha posteriormente.



Lám. 4. — Valle de Horcones superior. Ventisquero y glaciar del Cerro Cuerno, en cuya base (Plaza de Mulas), al pie mismo del Cerro Aconcagua, halla su límite altitudinal la flora liquenológica. Foto Ruiz Leal.

LICHENES

1. - DISCOLICHENES

1. A. Cyclocarpeae

1. Lecanoraceae.

1. *Candelariella terrigena* Räs.

Räsänen. II. *Contrib. Fl. Liquen. Sudam. Anal. Soc. Cient. Arg.*, 128 (3): 133-147, 1939.

Mendoza, Departamento Las Heras: Valle de los Horcones superior, entre Piedra Grande y Plaza de Mulas, 4000 m s. m.,

escaso sobre rocas (R. L. 6686), 18 II 1940; del mismo lugar y fecha (R. L. 6688).

2. *Placolecanora peltata* (D. C.) Räs.
Syn.: *Parmularia* (*Squamaria*) *peltata* (D. C.) Räs. var. *laevior* (Nyl.) Räs. Ibid. p. 138.
Mendoza, Departamento Las Heras: Cerro Santa Elena, 4000 m s. m., no escasa (R. L. 6607), 11 II 1940.

3. *Placolecanora peltata* (D. C.) Räs. var. *stipitata* Räs.
Syn.: *Pamularia* (*Squamaria*) *peltata* (D. C.) Räs. var. *stipitata* Räs. *Ibid.* p. 138.
Mendoza, Departamento Las Heras: Valle de los Horcones superior, Plaza de Mulas, 4300 m s. m., escaso sobre rocas (R. L. 6695), 29 II 1940; Departamento Las Heras, Laguna de Los Horcones, 3000 m s. m., no escaso sobre rocas (R. L. 6706), 15 III 1940; del mismo lugar y fecha (R. L. 6709) y (R. L. 6710).

2. - THELOSCHISTACEAE

4. *Theloschistes mendozae* (Räs.) Räs.
Syn.: *Xanthoria mendozae* Räs.
Ibid. p. 140.
Mendoza, Departamento Las Heras: cerca de la Laguna de los Horcones, 3000 m s. m., muy abundante (R. L. 6707), 15 III 1940.

3. - PLACODIACEAE

5. *Fulgensia placodioides* Räs. *sp. nov.*
Thallus arcte adnatus, crustaceus, ambitum versus radiato-laciniatus, centro verruculosus, cerebriformiter vel regulariter gibbosus, pallido-flavescens, esorediatus, laciniis curtis, convexis, laevis, KOH + pulchre violascens. Apothecia lecanoroidea, plana vel concava, fulvo-lutea, tenuiter marginata, margine pallidiora. Hymenium ca. 50 µ crassum, incolor, KOH + violascens. Asci cylindrico-clavati, ca. 45 × 10 µ. Sporae 8: nae, incolores, anguste ellipsoides vel oblongae, rectae vel raro leviter curvatae, simplices, vel raro 2-blastae, 10-13 × 4-5 µ, septa tenuis. Medulla alba, crebra, KOH—. Gonidia palmellacea, 12-17 µ, membrana crassa.
Subsimilis *placodio muroro*, sed sporae simplices. Est forma intermedia inter gen. *Placodium* et *Fulgensia*.

Mendoza, Departamento Las Heras, Valle de Horcones inferior, entre 2800-2900 m s. m., no escapa sobre rocas (R. L. 6529 *Typus* !), 15 III 1940; del mismo lugar y fecha (R. L. 6712).

4. - ACAROSPORACEAE

6. *Acarospora fuscata* (Schrad.) Th. Fr. ?
Mendoza, Departamento Las Heras, cerca de la Laguna de los Horcones, 3000 m s. m., muy abundante sobre rocas (R. L. 6711), 15 III 1940.

7. *Acarospora Brouardi* B. de Lesd.
Mendoza, Departamento Las Heras, cerca de la Laguna de los Horcones, 3000 m s. m., bastante escasa, sobre rocas (R. L. 6702), 15 III 1940; del mismo lugar y fecha (R. L. 6703) y (R. L. 6704).

8. *Acarospora socialis* H. Magn.
Mendoza, Departamento Las Heras, Valle de Horcones superior, entre Piedra Grande y Plaza de Mulas, 4000 m s. m., escasa sobre rocas (R. L. 6683), 18 II 1940; del mismo lugar y fecha (R. L. 6689); Departamento Las Heras, Laguna de los Horcones, 3000 m s. m., escasísima, sobre rocas (R. L. 6705), 15 III 1940.

9. *Acarospora xanthophana* (Nyl.) Jatta.
Mendoza, Departamento Las Heras, entre Piedra Grande y Plaza de Mulas, escasa sobre rocas, 4000 m s. m. (R. L. 6684), 18 II 1940; Departamento Las Heras, Valle de Horcones superior, Plaza de Mulas, 4300 m s. m., bastante escaso sobre rocas (R. L. 6696), 29 II 1940.

10. *Acarospora sp.*
Mendoza, Departamento Las Heras, cerca de la Laguna de los Horcones, 3000 m s. m., no escasa (R. L. 6708), 15 III 1940; Las Heras, Valle de Horcones superior, entre Piedra Grande y Plaza de Mulas, 4000 m s. m., escasa sobre rocas (R. L. 6687), 18 II 1940: del mismo lugar y fecha (R. L. 6685); Departamento Las Heras, Valle de los Horcones, entre 2800-2900 m. s. m., sobre rocas (R. L. 6530), 9 II 1940.

RESUMEN

Los autores hacen una breve reseña con antecedentes sobre la región del Cerro Aconcagua, cuyos líquenes se han recogido y estudiado por primera vez.

Mencionan cuatro familias y nueve especies, una de las cuales *Fulgensia placodioides* Räs., es nueva para la ciencia.

Kuopio, Finlandia, 7 de octubre de 1947.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Verfasser machen einen kurzen Bericht über frühere Studien in Bereich des Aconcagua, wo zum ersten Male Flechten gesammelt und dem Studium unterworfen wurden.

Sie erwähnen vier Familien und neun Arten, eine derselben: *Fulgensia placodioides* Räs., ist neu für die Wissenchaft.

APENDICE

Líquenes de la Provincia de Córdoba (1)

1. - PARMELIACEAE

1. *Parmelia perforata* (Wolf.) Ach.
Provincia de Córdoba; inmediaciones de Jesús María, sobre corteza de árboles en pie (R. L. 8293), Leg. H. Pérez, VIII 1942.

2. - USNEACEAE

2. *Usnea cinchonae* (Willd.) Zalhbr.
Provincia de Córdoba: inmediaciones de Jesús María, sobre corteza de árboles en pie (R. L. 8290) Leg. H. Pérez, VIII 1942.
3. *Ramalina Ecklonii* (Sprng.) Nyl.
Provincia de Córdoba: inmediaciones de Jesús María, cortícola sobre árboles en pie (R. L. 8291), Leg. H. Pérez, VIII 1942.

(1) La que sigue es la enumeración de una pequeña colección de líquenes cortícolas reunidos por el Sr. Hipólito Pérez en Jesús María (Provincia de Córdoba), en 1942, y cedida al Herbario Ruiz Leal recientemente, testimoniándose aquí, reconocimiento al colector por su obsequio. La misma ha sido identificada por el Dr. Veli Räsänen juntamente con los demás líquenes mendocinos.

3. - THELOSCHISTACEAE

4. *Theloschistes flavicans* (Sw.) Harm.
Provincia de Córdoba: inmediaciones de Jesús María, cortícola sobre árboles en pie (R. L. 8292) Leg. H. Pérez, VIII 1942.

4. - PHYSCIACEAE

5. *Anaptychia esorediata* (Vain.) D. R. et Lynge.
Provincia de Córdoba: inmediaciones de Jesús María, sobre musgos cortícolas de árboles en pie (R. L. 8294) Leg. H. Pérez, VIII 1942.

HACIA LA GENETICA EN LOS « ÑANDUES »

Comportamiento genético de las cruzas entre « ñandú » gris y blanco

POR

JOSE LUIS MINOPRIO

En anteriores trabajos (1947 y 1938) he hecho referencia a la dominancia que existía en el plumaje gris, sobre el blanco, cuando se cruzaba el « ñandú » gris, *Rhea americana rothschildi*, con el blanco, *R. a. albescens*, pero sin poder asegurar con exactitud cuál era el modo de manifestarse esa dominancia, porque me faltaba la experimentación necesaria con individuos cuya composición genotípica me fuera conocida con seguridad. Esta oportunidad se me presentó el año pasado en el Jardín Zoológico de Mendoza, donde existían algunos ejemplares blancos, enviados desde Buenos Aires por J. M. Cinaghi, otros grises y una hembra que a pesar de ser gris, se sabía que era descendiente de una cruza de gris con blanco, efectuada años anteriores. Con este material se pudo formar un plantel que tenía por finalidad, para el Zoológico, la de aumentar el número de individuos blancos y para mí, de poder determinar, con exactitud, cuál era el modo de comportarse el apareamiento de estas dos variedades.

Teníamos por un lado dos hembras grises puras, una hembra gris, pero hija de un macho blanco, dos hembres blancas y dos macho blancos.

El dato seguro de la existencia de una hembra gris, descendiente de una cruza de gris por blanco, nos daba la seguridad de que el color gris era dominante sobre el color blanco, pero ello podía serlo como factor mendeliano simple, como factores más numerosos (dos o tres), ser la manifestación de una herencia ligada al sexo o el extremo de una población (polimería). Sólo el examen cuidadoso

de la descendencia obtenida, nos podría dar (como es de rigor) el conocimiento de su composición y comportamiento genotípico.

El resultado primero, de esta cruza, fué de 20 polluelos, de los cuales fueron 9 blancos y 11 grises (dos muertos); la segunda cría sacada por el segundo macho blanco (pues debe recordarse que en esta Familia incuba el macho) fué de 14 polluelos, de los cuales 8 fueron blancos y 6 grises. Posteriormente al mismo plantel de hembras se le pusieron dos machos grises, uno de los cuales incubó, sacando 11 polluelos grises y dos blancos.

Este último resultado debe considerarse como una dominancia completa del gris sobre el blanco y que los dos polluelos, de este color, que nacieron de la incubación del macho gris, fueron de huevos fecundados por el segundo macho blanco. El aserto de esto lo da la incubación que efectuó el segundo macho gris, de la cual salieron todos los polluelos grises, a pesar que siempre existían las dos hembras blancas y la gris, conocida como híbrida, para estos caracteres.

El resultado general, permitió hacer las proporciones mendelianas y llevar al conocimiento del modo cómo se comportan estos caracteres. En efecto, suponiendo que el factor *blanco* se comporte como carácter mendeliano recesivo, podemos formar el siguiente esquema genético:

$$2\ \male\ \text{blancos puros } b.\ b. \times \begin{cases} 2\ \male\ \text{blancas puras } b.\ b. \\ 1\ \male\ \text{gris híbrida } G.\ b. \\ 2\ \male\ \text{grises puras } G.\ G. \end{cases}$$

Del apareamiento de los machos blancos con las hembras blancas, debemos obtener todas las crías blancas (100 %); del apareamiento de los machos blancos con la hembra gris híbrida (por llevar el factor para *blanco* dominado) debemos obtener la mitad de las crías blancas y la otra mitad grises (50 y 50 %) y del apareamiento de los machos blancos con las hembras grises puras, deben salir todas las crías grises. Esto último, ya lo conocemos por los apareamientos posteriores de los machos grises con las hembras blancas.

Si hacemos los cómputos totales, de las dos primeras incubadas tenemos un resultado de 34 polluelos, de los cuales fueron 17 blancos y 17 grises, es decir exactamente el 50 %, cifra que puede estimarse afortunada, dado el número relativamente poco elevado de individuos considerados. Si analizamos los resultados previstos en

el cuadro de los apereamientos, veremos que también se totaliza un 50 % de cada color. De acuerdo con esta experiencia debe deducirse que el color blanco se comporta frente al gris como un recesivo mendeliano simple; ya que en las crías blancas y grises existen individuos machos y hembras, casi en la misma proporción.

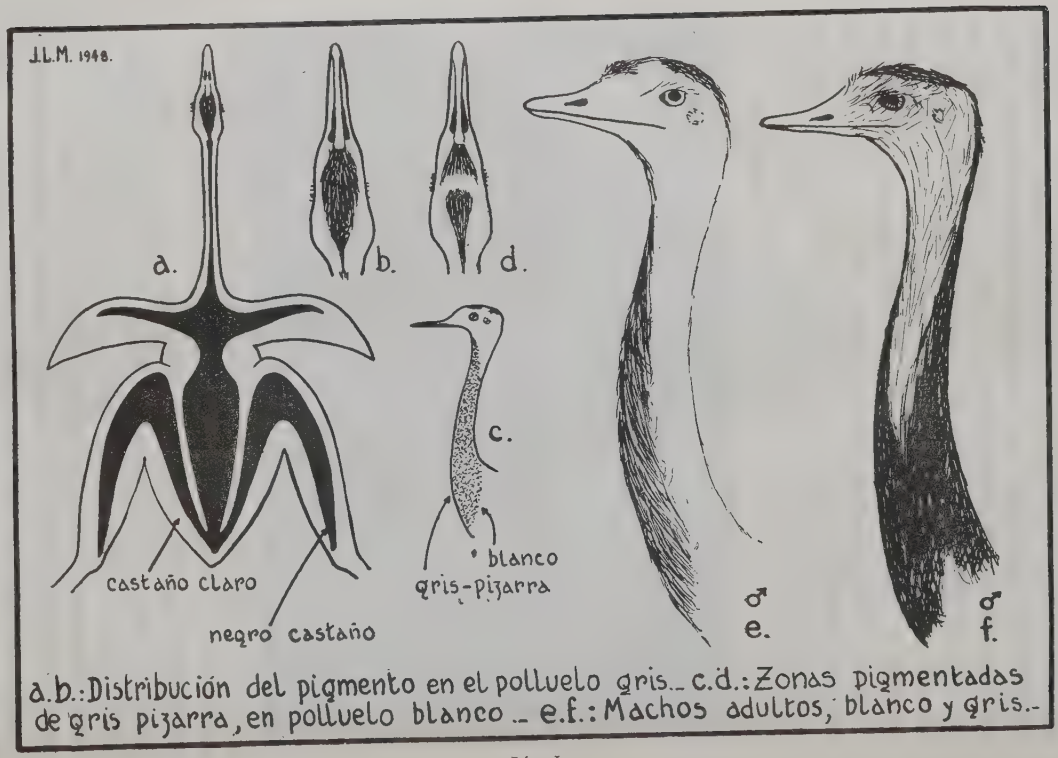
Es menester hacer algunas consideraciones genéticas más, pues se ha divulgado la creencia de que el « ñandú » blanco sea un albino del gris y aun cuando en la diagnosis original, Lynch y Holm-

Fig. 1. — Cría joven obtenida por cruza. (Original del autor).

berg (1878) ya consignaran que no era un albino, posteriormente se ha insistido sobre esta primera suposición. En realidad no debe suponerse que sea albino, pues esta característica, muy común y general en las especies, implica la inhibición de los factores « para pigmentación », lo que se manifiesta en el color blanco del « manto » y en el color rojo de la retina y de las mucosas. Se sabe desde la diagnosis original, que el « ñandú » blanco tiene el cuello pigmentado con franjas de color gris pardusco en su parte anterior y una línea posterior, que una mejor observación da como de plumas

oscuras que partiendo de la coronilla bajan hasta la parte inferior del mismo (Fig. *e* de Lám. I). Las patas y el pico son color pizarra. Debe consignarse también que la pupila es negra y el iris azulado; respecto al color del iris es interesante hacer presente que en los individuos grises hijos de padres blancos suelen observarse ojos, en el mismo individuo, de diferente color; ya sea uno castaño (propio del gris) y el otro azulado, o si no con una parte del iris castaño y otro azul. En estos individuos se presenta una modalidad casi de herencia intermedia, mas esto sólo se hace evidente en muy pocos ejemplares y sólo en relación al color del iris.

Otra de las creencias es que los individuos blancos, sólo son ejemplares aclarados por la edad, como sucede con algunos mamíferos pigmentados, por ejemplo, el caballo tordillo o el carnero Karakul negro, los que al igual que el hombre van aclarando su pelo con los años. Esta creencia, ya desvirtuada en la referida diagnosis, está documentada en la fotografía adjunta, donde se pueden observar polluelos blancos al lado de polluelos grises. La distribución del pigmento guarda una relación bien distinta, haciéndose evidente que se trata de dos coloraciones independientes. En las figuras *a* y *b* de Lám. I, se ha esquematizado la relación entre el castaño claro y el negro con tono castaño, que caracteriza al polluelo de la variedad gris, y en las figuras *c* y *d*, la relación que existe entre las zonas gris pizarra del cuello y de la cabeza, con el resto del cuerpo, en blanco. En la figura *f* se ha dibujado la distribución del pigmento en un macho gris adulto, el que evidentemente tiene una localización distinta de la observada en el blanco (*e*). En las hembras grises la pigmentación gris oscura, casi negra, característica del macho de *R. a. rothschildi* está muy atenuada, siendo lo corriente que el cuello, pecho y región inerescapular sólo sean un poco más oscuras que el resto del cuerpo, que es de color crisaperlado; pero existen hembras que tienen una sistematización pigmentaria muy parecida a la del macho. En las hembras blancas, las zonas pigmentadas del cuello típicas de *R. a. albescens*, que en el macho son marrón oscuro o negro por delante, y gris oscuro en la coronilla y línea posterior, se atenúan quedando en la parte anterior del cuello una zona gris-pizarra muy parecida, en su distribución, a la que presentan los individuos jóvenes (*c.* de lám. y *b.* d foto).



a.b.: Distribución del pigmento en el polluelo gris.— c.d.: Zonas pigmentadas de gris pizarra, en polluelo blanco.— e.f.: Machos adultos, blanco y gris.—

LÁM. I.

CONCLUSIONES

En esta comunicación se documenta el modo de comportarse genéticamente, en cruzas, las variedades o sub-especies: *Rhea americana rothschildi* (Brabourne y Chubb) (« ñandú » gris común argentino) y *R. a. albescens* (Lynch y Holmberg) (« ñandú » blanco).

Efectuando cruzas apropiadas, en el Jardín Zoológico de Mendoza(1947) se ha podido determinar que la variedad blanca es recesiva, como carácter mendeliano simple, frente a la variedad gris, lo que facilita grandemente la obtención zootécnica de ejemplares blancos, recurriendo a las retrocruzas. Estas coloraciones se comportan como pigmentaciones típicas, teniendo distribuciones y tonalidades que no sólo son propias de cada variedad, sinó que en cada una se manifiestan variaciones de dicromatismo sexual en los animales adultos. En los polluelos también se manifiestan pigmentaciones del « plumón » peculiares de cada variedad. Las consideraciones anteriores refuerzan los argumentos de Lynch y Holmberg (1878) al hacer la diagnosis original de *Rhea albescens* (« ñandú » blanco), quienes la describieron como una nueva especie del género Rhea, pero que posteriormente, Lynch (1920), llevó a una determinación subespecífica, diferente del « ñandú » gris común argentino, con el cual suele confundirse, cuya diagnosis efectuaron Brabourne y Chubb (1911) como *Rhea rothschildi* y que posteriormente Rothschild y Chubb (1914) llevaron a determinación subespecífica.

SUMMARY

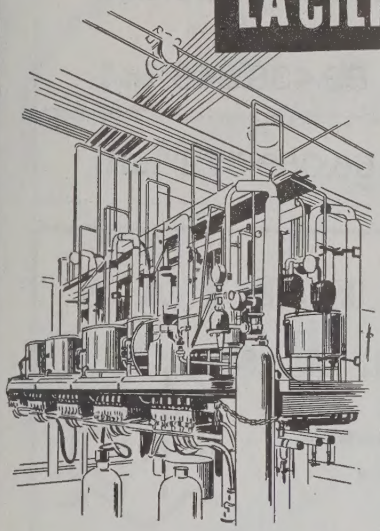
Starting from some isolated data about crossings between *Rhea americana rothschildi* (gray ñandú, *Rhea* common in Argentine) and *Rhea americana albescens* (white ñandú) it is tested in the Zoological Garden of Mendoza (Argentine) and we get to the conclusion that: *R. a. albescens* behaves as single recessive in front of *R. a. rotschildi.* So it is easy ob obtain the breed or whitte variety appealing to the backcross. It is not a case of albinism but of typical coloring that is present in the down as well as in the adult individual; this is shown in the adjunt scheme and photo.

Marzo de 1948, Patricias Mendocinas 771,
MENDOZA, Rep. Argentina.

Bibliografia citada

1. Brabourne y C. Chubb. 1911. — « The Nomenclature of Rheas of South America ». *Ann. and Mag. of Nat. Hist.*, Ser. 8, VII: 273-275.
2. Lynch Arribalzaba y Holmberg. 1878. — « Noticia preliminar sobre una especie inédita del Género Rhea (Briss.) (Rhea albescens) ». Rev. *El Naturalista Argentino*, I, 4a. Ent.: 97-101.
3. Lynch Arribalzaba, E. 1920. — « Aves del Chaco ». *El Hornero*, Vol. 2: 86.
4. Minoprio, J. L. 1947. — « Nota aclaratoria sobre la denominación del « Ñandú blanco ». *Bol. Fac. Cien. Exac. Fis. y Nat.*, año X, N° 3: 411-420. Univ. Córdoba.
5. ..... 1948. — « Comentarios alrededor de las diagnosis originales de *Rhea americana albescens* y de *Rhea americana roothschildi* ». *An. Soc. Cient. Argentina*, E. I. T. CXLV: 14-33.
6. Rothschild, W., y Chubb, C. 1914. — « On a New form of Rhea ». *Nov. Zool.* XXI: 22*a*.

LA CIENCIA *al servicio de la Humanidad*



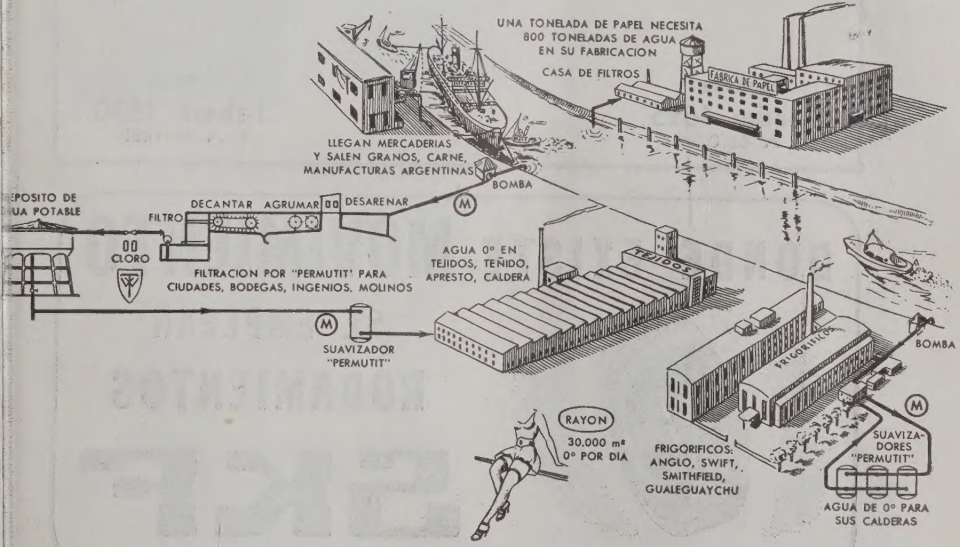
Miles de publicaciones aluden a la labor investigadora cumplida por los colaboradores científicos de "Ciba", que celosa de poner la ciencia al servicio de la salud pública, ha creado una serie de medicamentos valiosos, de renombre mundial.

La marca (CIBA) es la característica de preparados farmacéuticos elaborados según principios que están en armonía con los conceptos más modernos de la ciencia e industria.

PRODUCTOS QUIMICOS CIBA S. A.

Buenos Aires

• ANILINAS Y PRODUCTOS AUXILIARES • ESPECIALIDADES FARMACEUTICAS Y PRODUCTOS QUIMICOS •



DEMOSTRACION GRAFICA

PREPARADA POR EL INGENIERO C. B. ROCCO PERNA

QUE EXPLICA (EN PARTE) LA CAPACIDAD DE LA DIVISION TECNICA DE

ESTABLECIDOS EN 1892
U. T. 33 AVENIDA 8517

LOCKWOOD

CALLE MORENO 750
BUENOS AIRES

& CIA. S. R. L. Capital $ 300.000

ESPECIALISTAS EN TODO TRATAMIENTO DE AGUA

REPRESENTANDO:

"PERMUTIT" - "NEPTUNE" "WALLACE & TIERNAN" - "SIMPLEX" - "AQUA NUCHAR" - "LOVIBOND"

TRATAMIENTO - MEDIDORES - CLORINADORES, AMONIADORES - CONTROLADORES - CARBON ACTIVADO - COMPARADORES

COMPAÑIA DE SEGUROS DE VIDA
SUD AMERICA
Av. R. SAENZ PENA 530 - BUENOS AIRES

Seguros de vida en vigor.

$ 578.764.724 m/l.

Réservas Técnicas.

$ 89.438.846 m/l.

Pagados a Asegurados y Beneficiarios desde 1923.

$ 156.065.572 m/l.

CRISTALERIAS MAYBOGLAS

Socio de la Unión Industrial Argentina

Sociedad de Responsabilidad Limitada

CAPITAL $ 1.000.000 m/n

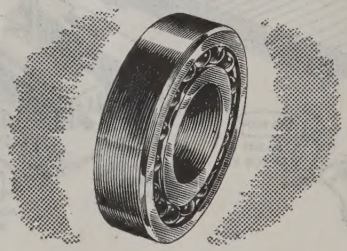
MyB M. R.

ENVASES DE VIDRIO - TUBOS DE VIDRIO

Escritorio:
Cóndor 1625
T. A. 61-0212

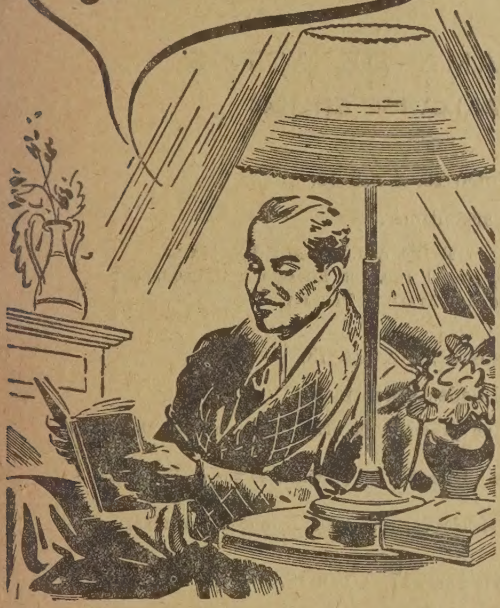
Fabrica:
Tabaré 1630
T. A. 61-1480

DONDE EXISTE MOVIMIENTO



SE EMPLEAN
RODAMIENTOS
SKF

Agradable, el alumbrado!



Con la lámpara **Salvavista**, uno puede leer o realizar otras tareas visuales durante horas y horas, sin experimentar cansancio ni irritación en los ojos...

Proteja los suyos!... Adquiera su lámpara **Salvavista**.

CADE

COMPAÑIA ARGENTINA DE ELECTRICIDAD S.A.

Disponible

NOTICIARIO

SOCIEDAD CIENTIFICA ARGENTINA

Seminario "Francisco P. Moreno"

Av. SANTA FE 1145

●

PROGRAMA DE ACTOS

A REALIZARSE EN 1948

JULIO 16, A LAS 18.

Homenaje a tres árboles argentinos:

« El quebracho colorado », por el ING. AGR. LUCAS A. TORTORELLI.
« La araucaria araucana », por el ING. AGR. ROSARIO F. J. LEONARDIS.
« El algarrobo », por el ING. AGR. ITALO A. TÁCCARI.

AGOSTO 20, A LAS 18.

Homenaje a tres personalidades argentinas:

« El Prof. Juan W. Gez, un precursor de San Luis », por el DR. VÍCTOR GARCÍA LAREDO.
« Waldino B. Maradona, un civilizador de provincia », por el DR. JULIO A. CAMINOS.
« Francisco P. Moreno en Mendoza », por el DR. EMILIO L. GONZÁLEZ.

SEPTIEMBRE 17, A LAS 18.

Homenaje a tres especies de animales argentinos:

« El sapo común », por el PROF. MARCOS A. FREIBERG.
« La garza amarilla o chiflon », por la DRA. MARÍA J. I. PERGOLANI.
« El oso hormiguero », por el DR. JORGE ALBERTO CRESPO.

La presentación de cada uno de los conferenciantes estará a cargo del Director del Seminario.

ARIENTI y MAISTERRA

Soc. de Resp. Ltda. - Capital m$n 1.600.000

EMPRESA CONSTRUCTORA

CAÑOS DE HORMIGON

Av. VELEZ SARSFIELD 1851 - T. A. (21) 0075 - BUENOS AIRES